

SÉRIE A, n° 1335
N° D'ORDRE : 2204

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SOU Phou-Ti

Licencié ès sciences physiques
Elève de l'Institut Franco-Chinois de Lyon

1^{re} THÈSE. — Action des dérivés organomagnésiens sur les N diéthylamides
des acides α substitués.

2^e THÈSE. — Les potentiels d'oxydo-réduction en chimie organique

Soutenues le 18 Mai 1932, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE

Examineurs { M. MOUTON.
M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

SÉRIE A, n° 1335

N° D'ORDRE : 2204

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SOU Phou-Ti

Licencié ès sciences physiques
Elève de l'Institut Franco-Chinois de Lyon

1^{re} THÈSE. — Action des dérivés organomagnésiens sur les N diéthylamides
des acides α substitués.

2^e THÈSE. — Les potentiels d'oxydo-réduction en chimie organique

Soutenues le Mai 1932, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE

Examineurs { M. MOUTON
M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.
EMILE PICARD.
RÉMY PERRIER.

Professeurs ...

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
N..... Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND..... Chimie biologique.
Jean PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformat.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY..... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
Charles PÉREZ..... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
LÉON BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
A. MAIHE..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..... Théories physiques.
E. ESCLANGON..... Astronomie.
H. BÉCARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.
A. GUILLIERMOND..... Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).

E. PÉCHARD..... Chimie (Enst P. C. N.).
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.
A. DEREIMS..... Géologie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
E. DARMOIS..... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.
F. PICARD..... Zoologie (Evol. des êtres organ.).
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. FRÉCHET..... Calcul des Probabil. et Physique mathémat.

M^{me} RAMART-LUCAS..... Chimie organique.
BÉGHIN..... Méc. théor. des fluides.
FOCH..... Méc. expér. des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
VILLEY..... Méc. phys. et expér.
De BROGLIE..... Théories physiques.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
PRENANT..... Zoologie.
P. JOB..... Chimie générale.
CHRETIEN..... Optique appliquée.
BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
BOURGUEL..... Chimie (P. C. N.).
COMBES..... Sciences nat. (P. C. N.).
GARNIER..... Mécanique rationnelle.

Secrétaire

A. PACAUD.



A MON MAITRE

MONSIEUR E. BLAISE

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de ma respectueuse et
profonde gratitude.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

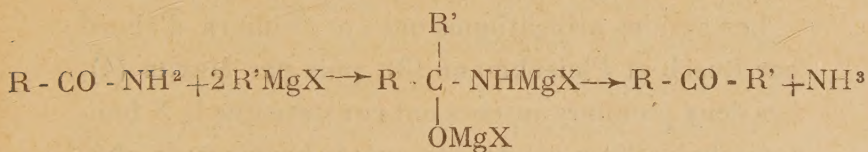
A MA MÈRE

A MES SŒURS ET FRÈRES

Action des dérivés organomagnésiens sur les N diéthylamides des acides α substitués

INTRODUCTION

L'étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur les amides a été commencée par Beis (1). Il montra qu'une amide primaire $RCONH^2$ possède un hydrogène mobile sur l'atome d'azote qui décompose d'abord une molécule de réactif magnésien avec formation de carbure. Puis le carbonyle entre en réaction et finalement on arrive à une cétone :

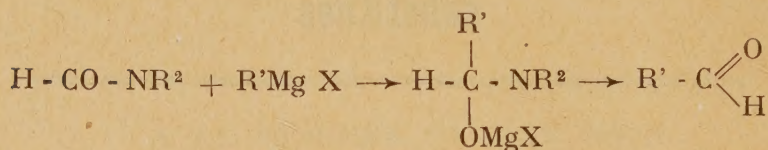


En substituant les deux atomes d'hydrogène du groupement NH^2 par des alcoyles Bouveault (2) évita la destruction d'une molécule de dérivé organomagnésien, et il établit une méthode générale pour

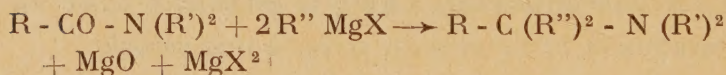
1. *Comptes rendus*, t. 137, 1903, p. 575.

2. *Bul. Soc. Chim.* 3^e série, t. 31, 1904, p. 1322.

la préparation des aldéhydes en appliquant cette réaction à quelques dialcoylformiamides.



Mais le rendement en aldéhyde est souvent faible, il se forme dans quelques cas particuliers une base tertiaire qui, d'après Maxim (1), est le produit principal lorsqu'on condense la N diéthylformiamide avec les dérivés magnésiens mixtes à alcoyles inférieurs. Mlle Montagne (2) a montré que sauf dans le cas de la N diéthylacétamide la formation de base tertiaire est générale avec les amides N dialcoylées de la série grasse, tout aussi bien que la formation de cétone.



Les amides aromatiques ont été étudiées d'abord par Busch et Fleischmann (3), puis par Maxim (4). Les deux premiers auteurs ont constaté que la N benzoyléthylaniline, condensée avec le bromure de phénylmagnésium, donne lieu aux deux réactions indiquées ci-dessus avec formation de benzoyphénone et de triphénylméthyléthylaniline. Au contraire,

1. *Bul. Soc. Chim.* série, t. 41, 1927, p. 809

2. *Annales de Chimie*, 10^e série, t. 13, 1930, p. 40.

3. *Ber d. deut. Chem. Ges.*, t. 43, 1910, p. 2553.

4. *Annales de Chimie*, 10^e série, t. 9, 1928, p. 55.

avec les amides aromatiques N diéthylées, Maxim n'a pu mettre en évidence que la réaction cétonique.

Un certain nombre d'amides à fonction complexe ont été étudiées également en ce qui concerne les réactions qu'elles donnent avec les dérivés organomagnésiens. M. Blaise et Mlle Montagne (1) ont constaté que les deux fonctions amide de la N tétraéthyl diamide glutarique réagissent de façon sensiblement équivalente, soit en donnant l'une et l'autre la réaction cétonique et on obtient alors une δ dicétone, produit principal de la réaction, soit en donnant, l'une la réaction cétonique, tandis que l'autre est transformée en amine tertiaire, et on arrive ainsi à une diéthylamino δ cétone ; cependant la réaction cétonique prédomine nettement dans ce cas. Avec la N tétraéthyl diamide succinique étudiée par M. Huan Shu Yin (2), il est curieux de constater que la réaction cétonique se produit seule ; d'autre part l'une des deux fonctions entre difficilement en réaction et, avec les magnésiens gras surtout, il ne se forme que des traces insignifiantes de γ dicétone. M. Huan a étudié également les condensations avec les dérivés organomagnésiens d'amides à fonctions mixtes : le N diéthylsuccinamate d'éthyle et les diéthylamides β propionyl et β benzoylpropionique ; dans ces trois cas, comme pour la diamide succinique, la réactivité de la fonction amide est très atténuée et la réaction cétonique est seule obser-

1. *Comptes rendus*, t. 180, 1925, p. 1345.

2. Thèse de Doctorat. Paris, 1930.

vée. Enfin, dans la série oxalique que M. Barré (1) a étudiée, on observe plus nettement encore l'inaptitude à réagir de l'une des deux fonctions en présence, la fonction amide du diéthylloxamate d'éthyle reste inattaquée quelque soit le réactif de Grignard employée ; avec la diamide oxalique une seule des fonctions est susceptible d'entrer en réaction en donnant lieu à une formation de base tertiaire, cette réaction étant compliquée ou non d'un phénomène de réduction.

On voit donc combien est modifiée la réactivité d'une fonction amide N disubstituée lorsqu'il existe dans son voisinage une deuxième fonction identique ou différente.

Il était intéressant, pour continuer cette étude d'examiner l'influence sur la fonction amide N disubstituée de divers groupements non attaqués eux-mêmes par les réactifs organomagnésiens. Nous avons sur le conseil de M. le Professeur Blaise, entrepris d'étudier comment se comportent vis-à-vis des dérivés organomagnésiens (bromure et iodure d'éthylmagnésium et bromure de phénylmagnésium) les N diéthylacétamides α substituées, soit par l'atome électronégatif Cl, soit par l'un des groupements : N (C²H⁵)² ou C²H⁵O.

Nous avons tout d'abord constaté que la substitution d'un de ces groupements dans la N diéthylacétamide modifie profondément le sens de réaction

1. *Annales de Chimie*, 10^e série, t. 9, 1928, p. 291.

avec les dérivés organomagnésien^s. Mlle Montagne (1) a montré en effet que la N diéthylacétamide se conduit avec le réactif de Grignard, d'une façon toute particulière, on n'observe pas la réaction qui donnerait naissance à une base tertiaire non plus qu'à une cétone : l'amide se condense sur elle-même et fournit la diéthylamide acétylacétique.

Au contraire, nous avons observé avec les diéthylamides diéthylamino et éthoxyacétique les deux réactions : formation de cétone et formation de base, qui sont habituelles pour les amides grasses à fonction simple. La N diéthylmonochloroacétamide se conduit d'une façon toute différente : on n'observe la réaction cétonique avec aucun des réactifs de Grignard ; la fonction amine tertiaire qui prend naissance ne correspond pas à la transformation connue de la fonction amide ; il se produit une curieuse transposition du groupement diéthylaminino et on arrive finalement à des aminoalcool à fonction alcool tertiaire.

L'exposé de ce travail comprend quatre parties. Dans la première partie nous décrirons la préparation des matières premières. Dans la deuxième partie nous étudierons l'action des dérivés organomagnésien^s sur la N diéthylmonochloroacétamide ainsi que les propriétés des aminoalcools formés. Enfin dans les troisième et quatrième parties nous exposerons tout ce qui se rapporte aux condensa-

tions de la diéthylamide diéthylaminoacétique et de la N diéthyléthoxyacétamide avec les mêmes réactifs magnésiens.

Ces recherches ont été exécutées au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la direction de notre savant maître M. le Professeur Blaise. Grâce à ses précieux conseils et à son appui bienveillant, nous avons pu terminer ce travail. Nous le prions de vouloir bien trouver ici l'expression de notre très grande reconnaissance.

D'autre part, nous remercions bien vivement Mlle Montagne, chef de travaux, pour tous les encouragements, les conseils et l'aide bienveillante qu'elle nous a prodigués au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières

I. — Préparation de la N diéthylmonochloroacétamide.

La N diéthylmonochloroacétamide a été déjà préparée par W. A. Jacobs et M. Heidelberger (1), puis par Hahn et Loos (2), en faisant réagir deux molécules de diéthylamine avec une molécule de chlorure de chloroacétyle en milieu étheré. Nous avons employé la même méthode, légèrement modifiée.

Dans un ballon de deux litres à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un tube à chlorure de calcium, on introduit 145 gr. de diéthylamine sèche dissoute dans 400 gr. d'éther absolu. On y fait tomber goutte à goutte en agitant vivement et en refroidissant par un mélange réfrigérant 100 gr. de chlorure de chloroacétyle dilué dans son poids d'éther absolu. Lorsque l'addition est terminée on essore le chlorhydrate de diéthylamine et la solution étherée est neutralisée

1. *Journal of Biol. Chem.*, t. 1, 1915, p. 145-152.

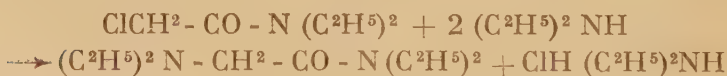
2. *Ber. D. Deut. Chem. Ges.*, t. 51, 1918, p. 1436-1447.

par l'acide chlorhydrique au tiers, en agitant vigoureusement, pour enlever l'excès de diéthylamine. La solution étherée décantée est séchée sur le sulfate de sodium anhydre; le résidu provenant de l'évaporation de l'éther est distillé dans le vide. Après deux rectifications, on recueille 110 gr. de N diéthylmonochloroacétamide bouillant à 110° sous 12 mm. Le rendement est 95 %.

Ce point d'ébullition correspond à celui qui a été indiqué par Jacobs et Heidelberger (126°5-128°5 sous 21 mm.), tandis que le produit préparé par Hahn et Loos bouillait à 190°-195° sous 25 mm.

II. — Préparation de la diéthylamide diéthylaminoacétique.

Contrairement aux indications de Hahn et Loos (1), nous avons constaté que la diéthylamine réagit parfaitement avec la N diéthylmonochloroacétamide. Il n'est nullement nécessaire d'employer un corps intermédiaire comme Hahn et Loos qui opèrent en présence d'iodure de sodium :



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on mélange 50 gr. de diéthylamine avec la même quantité de N diéthylmonochloroacétamide. Après un moment la solution s'échauffe et le chlorhydrate de diéthyl-

1. *Ber. D. Deut. Chem. Ges.*, t. 51, 1918, p. 1436-1447.

amine commence à apparaître. On modère alors la réaction en refroidissant le ballon par de l'eau froide et, peu après, la solution se prend en masse. On chauffe alors le mélange au bain-marie pendant 2 heures pour achever la réaction. On traite ensuite la masse par l'éther et on essore le chlorhydrate de diéthylamine, puis on chasse l'éther au bain-marie et on rectifie le résidu dans le vide. On obtient 59 gr. de diéthylamide diéthylaminoacétique bouillant à 126° sous 20 mm. C'est un liquide d'odeur faiblement basique soluble dans l'eau. Le rendement est 85 %.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1645$, $V = 22,3 \text{ cm}^3$ à 23° , $P = 755,1$
($t = 17^{\circ}$).

Trouvé : $N = 15,06 \%$. Calculé pour $C^{10}H^{22}N^2O$:
 $N = 15,05 \%$.

Son picrate, après recristallisation dans l'alcool, fond à 121° ; il est très peu soluble dans le benzène; d'après Hahn et Loos, il fondrait à 133° . Nous avons préparé son crésylate qui est soluble dans l'alcool, soluble à chaud dans le benzène et peu soluble à froid, il fond à 103° .

Chloroplatinate. — Il se dépose lentement en solution aqueuse chlorhydrique, il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et peu soluble dans l'eau; on le fait recristalliser dans l'eau légèrement chlorhydrique, on obtient des cristaux orangés fondant à 165° .

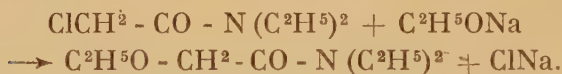
Analyse :

S = 0,3705, Pt = 0,0910 ; Trouvé : Pt = 24,56 %.

Calculé pour $\text{Cl}^1\text{Pt} (\text{ClHC}^{10}\text{H}^{22}\text{N}^2\text{O})^2$: Pt = 24,95 %.

III. — Préparation de la N diéthyléthoxyacétamide.

Cette amide n'était pas connue, nous l'avons préparée en faisant agir molécule à molécule la N diéthylmonochloroacétamide sur l'alcoolate de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu.



Dans un ballon d'un litre muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant isolé de l'air extérieur par un tube garni de chlorure de calcium, on introduit 200 gr. d'alcool absolu (distillé sur du sodium) et on ajoute 15,5 gr. de sodium. Lorsque ce corps a entièrement disparu et que l'alcoolate est refroidi, on y fait tomber peu à peu par l'ampoule à brome 100 gr. d'amide chlorée, il se forme instantanément un précipité blanc et l'alcool reflue. On essore ensuite le chlorure de sodium et on chasse l'alcool au bain-marie dans le vide, le résidu obtenu est lavé avec 25 cm³ d'eau qui dissout le reste de chlorure de sodium, puis on extrait plusieurs fois la solution aqueuse à l'éther. La solution étherée, desséchée sur le sulfate de soude sec, est distillée au bain-marie. Le résidu d'évaporation est rectifié sous

pression réduite. On obtient 2 gr. de tête bouillant de 100° à 118° sous 25 mm. et 95 gr. de N diéthyl-éthoxyacétamide bouillant entre 118° et 120° sous 25 mm. Le rendement est 90 %. Ce corps est incolore, soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1421$; $V = 11,5 \text{ cm}^3$ à 23° ; $P = 750,8$
($t = 22^\circ$).

Trouvé : $N = 8,90 \%$. Calculé pour $C^8H^{17}NO^2$:
 $N = 8,80 \%$.

DEUXIÈME PARTIE

Action des dérivés organomagnésiens sur la N diéthylmonochloroacétamide.

A la suite des travaux de Bouveault et de Mlle Montagne on sait que l'action des dérivés organomagnésiens sur les amides grasses N dialcoylées conduit d'une façon générale à une aldéhyde (formiamides) ou à une cétone et à une amine tertiaire ou, seulement, à l'un ou l'autre de ces corps. L'étude que nous avons entreprise de l'action des dérivés organomagnésiens sur la N diéthylmonochloroacétamide montre que l'introduction d'un atome de chlore dans la molécule de l'amide, en position α , modifie profondément le processus de la réaction. En effet, lorsqu'on condense la N diéthylmonochloroacétamide avec le bromure d'éthylmagnésium, on n'obtient pas trace de cétone chlorée : le produit principal de la réaction est basique mais contient de l'oxygène. C'est un aminoalcool à fonction alcool tertiaire, le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 $(C^2H^5)^2N-CH_2-C(OH)(C^2H^5)_2$, qui correspond à une curieuse transposition du radical diéthylamino contenu dans l'amide primitive.

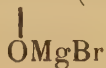
transformation intégrale de la cétone chlorée en chlorhydrine, et en outre une action complète de la diéthylamine sur cette chlorhydrine. Ces deux hypothèses nous paraissent aussi peu probables l'une que l'autre. En effet on n'a jamais observé jusqu'ici avec aucune des nombreuses dialcoylamides qui ont été étudiées, que la fonction amide ait été transformée en fonction alcool tertiaire par le bromure d'éthylmagnésium. On verra plus loin qu'avec les diéthylamides éthoxy et diéthylaminoacétique que nous avons étudiées, le bromure de phénylmagnésium, seul, permet d'obtenir la transformation partielle de la cétone formée en alcool tertiaire, et le rendement en alcool tertiaire reste faible.

D'autre part, la transformation totale de la chlorhydrine en aminoalcool sous l'influence du dérivé bromomagnésien de la diéthylamine, en milieu éthéré, paraît aussi douteuse. On sait en effet par les travaux de MM. Tiffeneau et Fourneau (1) que les α chlorhydrines dissymétriques sont difficilement attaquables par les bases organiques en solution anhydre; il faut chauffer d'ordinaire plusieurs heures à 140° pour obtenir par ce procédé les aminoalcools. Nous avons constaté nous-même, en réalisant la synthèse du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 que le chloro 1-éthyl-2-butanol-2 réagit lentement à 100° avec la diéthylamine.

Pour étudier l'action du dérivé bromomagnésien

1. Brevet français du 22 octobre 1904. *ch.zeit*, t. 2, 1908, p. 121

de la diéthylamine sur le chloro-1-éthyl-2-butanol-2 (sous forme de complexe magnésien) et réaliser la réaction discutée, nous avons fait agir une molécule de bromure d'éthylmagnésium sur le chloro-1-éthyl-2-butanol-2, le complexe $\text{Cl CH}_2 - \text{C} = (\text{C}^2\text{H}_5)^2$ pro-



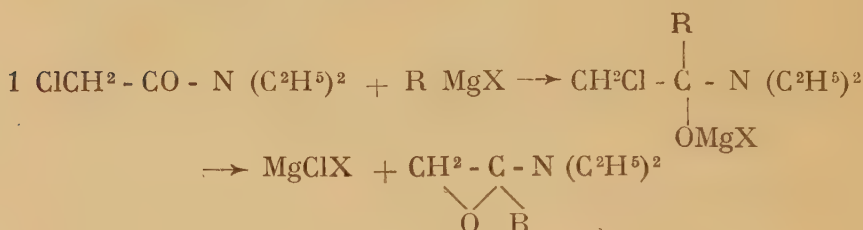
bablement formé est alors chauffé pendant deux heures, au bain-marie, avec le dérivé bromomagnésien de la diéthylamine en suspension dans l'éther absolu. Dans ces conditions il se forme un peu d'aminoalcool, mais la presque totalité de la chlorhydrine se retrouve inaltérée.

Enfin un autre argument contre cette interprétation de la réaction est celui-ci : le bromure de phénylmagnésium, réagissant avec la N diéthylmonochloroacétamide, fournit l'aminoalcool correspondant avec un excellent rendement, là encore les produits neutres de la réaction ne contiennent ni cétone chlorée, ni chlorhydrine ; cependant la chlorhydrine $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}^6\text{H}_5)^2$ étudiée par A. Klages et J. Kessler (1), ne présente pas vis-à-vis de la diéthylamine une activité supérieure à celle des α chlorhydrines dissymétriques aliphatiques. Le processus de réaction proposé ci-dessus ne permettrait pas de se rendre compte des différences de rendement en aminoalcool gras et aromatique des deux condensations. Nous pensons donc qu'il faut chercher à la formation du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2

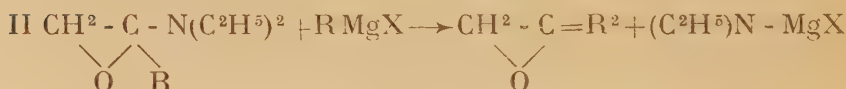
1. *Ber. d. deut. chem. Ges.*, t. 39, 1906, p. 1754.

une autre interprétation et le mécanisme de réaction que nous allons indiquer nous paraît plus probable.

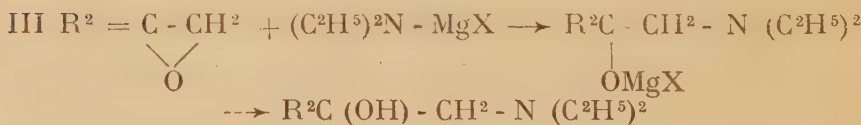
Le premier stade de la réaction est l'addition normale d'une molécule d'organomagnésien sur le carbonyle de l'amide, il y a ensuite élimination d'halogénure de magnésium avec formation d'un corps à fonction oxyde d'éthylène.



Sous l'influence de l'excès de réactif magnésien, l'oxyde de dialcoyléthylène dissymétrique prend ensuite naissance dans une seconde phase tandis que le reste diéthylamino s'élimine sous forme de complexe halogénomagnésien :

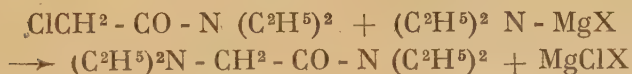


Enfin les deux corps ainsi formés, réagissant l'un sur l'autre, donnent, après hydrolyse, le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2.



Nous avons constaté, en effet, que le contact à froid du dérivé bromomagnésien de la diéthylamine, en suspension dans l'éther anhydre, avec l'oxyde de diéthyléthylène transforme intégralement ce dernier corps en diéthylamino-1-éthyl-2 butanol-2.

Dans l'action du bromure ou de l'iodure d'éthylmagnésium sur la N diéthylmonochloroacétamide on trouve, à côté du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2, une petite quantité de produits secondaires, nous avons isolé de la diéthylamine, un peu de diéthylamino 1-éthyl-2-butène-2 et de diéthylacétaldéhyde. Ces corps sont, comme on le verra plus loin, formés dans la déshydratation de l'aminoalcool. Il se forme également, au cours de la réaction, une petite quantité de diéthylamide diéthylaminoacétique venant de la condensation de l'amide chlorée avec le complexe diéthylaminohalogénomagnésien :



Enfin nous avons séparé une fraction supérieure basique, contenant de l'oxygène qui paraît renfermer à la fois une fonction amine et une fonction amide N disubstituée, mais dont nous n'avons pu établir avec certitude la constitution.

Dans les condensations que nous avons faites avec les halogénures d'éthylmagnésium nous avons observé un dégagement gazeux considérable ; ce gaz ne fixe pas le brome, c'est de l'éthane. Le volume du gaz recueilli est en relation à peu près simple

avec la quantité d'amide chlorée mise en jeu et correspond sensiblement à une molécule d'éthane pour une molécule d'amide chlorée. D'autres auteurs ont observé déjà que la condensation d'une amide N dialcoylée avec un halogénure d'alcoylmagnésium provoque un dégagement gazeux. M. Blaise (1) l'avait signalé pour N tétraéthylidiamide glutarique. Mlle Montagne (2) l'ayant observé avec toutes les amides grasses qu'elle a utilisées a émis l'hypothèse d'une énoisation de la molécule d'amide sous l'influence du dérivé organomagnésien. M. Huan (3) l'a aussi observé dans son étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur quelques amides succiniques ; il a conclu en faveur de cette hypothèse d'énoisation.

Dans notre cas la réaction est compliquée par une transposition intramoléculaire et il est difficile d'interpréter le dégagement gazeux.

Le bromure de phénylmagnésium agit sur la N diéthylmonochloroacétamide suivant le même mécanisme que les halogénures d'éthylmagnésium, mais la réaction est beaucoup plus simple, elle conduit uniquement à la formation de diéthylamino-1-diphényl-2 2-éthanol-2, avec un rendement de 70 %.

1. *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 311.

2. *Annales de Chimie*, 10^e série, t. 13, 1930, p. 40.

3. Thèse de doctorat. Paris, 1930.

CHAPITRE PREMIER

Action du bromure et de l'iodure d'éthylmagnésium sur la N diéthylmonochloroacétamide.

Ces réactifs réagissent sur la N diéthylmonochloroacétamide suivant les processus que nous avons déjà indiqués.

1^o Formation de diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2, partiellement déshydraté en diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2, diéthylamine et diéthylacétaldéhyde.

2^o Formation de diéthylamide diéthylaminoacétique.

Condensation avec le bromure d'éthylmagnésium en milieu étheré :

Amide chlorée 1 mol. gr.

Bromure d'éthylmagnésium 3 mol. gr.

Dans le dérivé organomagnésien préparé avec 24,4 gr. de magnésium, 120 gr. de bromure d'éthyle et 200 gr. d'éther anhydre, on introduit goutte à goutte 50 gr. d'amide chlorée diluée dans le double de son poids d'éther anhydre. L'addition est effectuée à la température ordinaire, chaque goutte

d'amide chlorée fournit un précipité blanc qui se dissout instantanément et provoque en même temps un dégagement de chaleur qui fait refluer l'éther. Quand toute l'amide est ajoutée, la solution se sépare en deux couches ; la couche supérieure est limpide et jaunâtre, la couche inférieure est trouble et noirâtre. Pour achever la réaction, on chauffe pendant 8 heures au bain-marie, puis on laisse en contact pendant 12 heures à la température ambiante. L'aspect de la solution n'est pas changé, mais on observe en outre des cristaux blancs déposés sur la paroi du ballon. Pendant l'addition de l'amide et pendant le chauffage on recueille environ 7 l. d'éthane (sans action sur l'eau de brome),

L'hydrolyse du complexe organomagnésien est effectuée suivant la méthode habituelle et la magnésie dissoute au moyen d'acide chlorhydrique dilué au tiers. La solution étherée est décantée ; on extrait encore deux fois la solution chlorhydrique à l'éther et on sèche la solution étherée sur le sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après avoir chassé l'éther est rectifié et on obtient 1 à 2 gr. de produit d'odeur piquante bouillant de 114° à 116° sous 15 mm. C'est la N diéthylmonochloroacétamide qui a échappé à la réaction.

Les eaux chlorhydriques sont extraites ensuite plusieurs fois au chloroforme, puis évaporées à sec au bain marie, sous pression réduite. Le résidu solide est extrait alors plusieurs fois au chloroforme chaud ; on essore le corps solide qui est un mélange

de bromure et de chlorure de magnésium. Les solutions chloroformiques sont réunies, séchées sur le sulfate de sodium anhydre; et évaporées complètement au bain-marie sous pression réduite. Le résidu est un corps visqueux, brun-rouge incristallisable, soluble dans l'alcool, peu soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther. C'est un mélange des chlorhydrates des bases formées dans la condensation.

Ce résidu est dissous dans un peu d'eau et traité par une solution de soude, pour mettre les bases en liberté. On extrait plusieurs fois à l'éther; la solution éthérée est noire, on la sèche sur le carbonate de potassium; on chasse l'éther et on distille le résidu, d'abord sous pression ordinaire, puis dans le vide, on obtient, à partir de 300 gr. d'amide chlorée, les fractions principales suivantes :

1 ^o 30 gr. à 50°-75° sous.....	760 mm.
2 ^o 0,8 gr. à 75°-168° sous.....	760 mm.
3 ^o 4 gr. à 168°-180° sous.....	760 mm.
4 ^o 65 gr. à 93°-100° sous.....	20 mm.
5 ^o 10 gr. à 110°-140° sous.....	20 mm.
6 ^o 30,5 gr. à 140°-160° sous.....	20 mm.

Le résidu indistillable est d'environ 35 gr.

Nous n'avons pas amélioré le rendement de la condensation en augmentant la proportion de bromure d'éthylmagnésium ni en prolongeant la durée du chauffage.

I. — La première fraction contient la diéthylamine et un peu de chloroforme; on la neutralise

par une solution d'acide chlorhydrique titrée ; on évapore à sec la solution chlorhydrique et on traite le résidu par une solution de soude. La diéthylamine se sépare (environ 15 gr.) ; après avoir été séchée sur le carbonate de potassium elle bout à 55° - 56° ; nous l'avons identifiée par son picrate fondant à 73° , aisément soluble dans l'alcool, peu soluble à froid dans le benzène. L'éther d'extraction des produits basiques entraîne à la distillation un peu de diéthylamine, environ 5 grammes.

II. — La deuxième fraction est un mélange de diéthylacétaldéhyde avec une trace de diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2. On sépare ces deux corps au moyen d'une solution d'acide sulfurique à 10 %. La partie insoluble, extraite à l'éther traitée directement par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude, fournit la semicarbazone de la diéthylacétaldéhyde fondant à 95° - 96° , préparée déjà par MM. Béhal et Sommelet (1).

Analyse :

Dumas. $S = 0,0876$; $V = 21,1 \text{ cm}^3$ à 24° ; $P = 777,7$ ($t = 23^{\circ}$).

Trouvé : $N = 26,56 \%$. Calculé pour $C^7H^{15}N^3O$; $N = 26,75 \%$.

III. — Les fractions passant de 168° à 180° sous 760 mm. obtenues dans plusieurs condensations

1. *Comptes rendus*, t. 138, p. 91. *Bul. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 31, p. 365.

sont réunies et rectifiées, on isole un liquide incolore et d'odeur faiblement basique, bouillant à 169°-170° sous pression ordinaire, décolorant l'eau de brome et réduisant fortement le permanganate de potassium en solution sulfurique. C'est donc une base éthylénique, formée avec un rendement de 1 % ; elle est identique au diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 qui prend naissance dans la déshydratation du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 que nous étudierons au chapitre suivant.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1796$; $V = 13,8 \text{ cm}^3$ à $19^{\circ}5$; $P = 762,1$
($t = 21^{\circ}$).

Trouvé $N = 8,91 \%$.

Combustion. $S = 0,1200$; $CO^2 = 0,3330$; $H^2O = 0,1488$.

Trouvé : $C = 75,68 \%$; $H = 13,77 \%$. Calculé pour

$C^{10}H^{21}N$: $C = 77,42 \%$; $H = 13,55 \%$; $N = 9,03 \%$.

D'après l'analyse on voit qu'il est impossible d'obtenir cette base éthylénique à l'état pur par des rectifications, la présence d'une trace de diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 abaisse un peu les pourcentages de carbone et d'azote.

Cette base fournit un chloroplatinate fondant à 142°-143° et un picrate fondant à 73°, qui seront décrits plus loin.

IV. — L'étude de la fraction bouillant à 93°-100° sous 20 mm. contenant le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 fait l'objet du chapitre suivant.

V — La cinquième fraction bouillant à 110°-140° sous 20 mm. est composée principalement de diéthylamide diéthylaminoacétique. Par rectifications des fractions provenant de plusieurs condensations, on sépare un liquide bouillant à 125°-126° sous 20 mm. identique au corps que nous avons utilisé comme matière première et décrit dans la première partie. Nous l'avons identifié par son picrate fondant à 121°.

VI. — Les fractions supérieures, bouillant de 140° à 160° sous 20 mm. provenant de diverses condensations sont rectifiées ensemble. On isole une huile sirupeuse et jaunâtre bouillant à 160°-162° sous 14 mm. L'analyse assigne à ce corps une composition voisine de $C^{16}H^{34}N^2O^2$, le titrage acidimétrique montre que c'est une base, mais nous n'avons pu en obtenir aucun dérivé cristallisé. L'anhydride acétique est sans action sur lui, un essai de saponification par l'acide bromhydrique à 48 % ne nous a pas permis d'élucider la constitution de ce corps.

Condensation avec l'iodure d'éthylmagnésium en milieu étheré : Amide chlorée 1 mol. gr. Iodure d'éthylmagnésium 3 mol. gr.

L'iodure d'éthylmagnésium est préparé comme d'habitude. L'opération est menée comme on l'a décrite pour le bromure d'éthylmagnésium, et le traitement des produits de la réaction est effectué

comme pour la condensation précédente, on observe les mêmes phénomènes. Ici à partir de 30 gr. d'amide chlorée, le dégagement d'éthane est de 5 l. environ.

Les produits isolés dans cette condensation sont les mêmes qu'avec le bromure d'éthylmagnésium, mais le rendement en aminoalcool ne dépasse pas 8 %, tandis que la proportion de base éthylénique formée est légèrement augmentée. A cause de la faible quantité d'amide chlorée mise en réaction, on n'a pas pu déceler la présence de diéthylacétaldéhyde.

CHAPITRE III

Diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2.



La fraction de distillation bouillant de 93° à 100° sous 20 mm. obtenue avec un rendement de 20 % environ, constitue le produit principal de la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec la N diéthylmonochloroacétamide.

Elle est formée de diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 presque pur mélangé d'une faible quantité de diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 et de diéthylamide diéthylaminoacétique qu'il n'est pas possible d'éliminer complètement par distillations.

PURIFICATION.

La purification de l'aminoalcool s'effectue par l'intermédiaire de son picrate qu'on prépare en solution alcoolique ; on le fait cristalliser plusieurs fois dans le benzène sec. Il fond à 99°. Il est très soluble dans l'alcool, soluble à chaud dans le benzène et peu soluble à froid. Au contraire, le picrate de la base éthylénique est plus soluble dans le benzène que

dans l'alcool et le picrate de l'aminoamide est peu soluble dans ces deux solvants. On peut donc ainsi purifier complètement l'aminoalcool. A partir de 65 gr. d'aminoalcool bouillant entre 93° et 100° sous 20 mm. on obtient 122 gr. de picrate pur.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1626$; $V = 19,8 \text{ cm}^3$ à 18°5 ; $P = 753$ ($t = 20^\circ$).

Trouvé : $N = 13,80 \%$. Calculé pour $C^{16}H^{26}N^4O^8$:
 $N = 13,90 \%$.

RÉGÉNÉRATION DE L'AMINOALCOOL DE SON PICRATE.

Le picrate est mélangé avec un peu d'eau, on y introduit un excès de soude caustique en agitant jusqu'à dissolution complète du mélange. On extrait à l'éther ; la solution étherée, desséchée sur le carbonate de potassium est évaporée au bain-marie. Le résidu d'évaporation est incolore, il passe entièrement à 89° sous 18 mm. On obtient ainsi 54 gr. de produit très pur. C'est un liquide incolore, d'odeur faiblement basique, bouillant à 200°-201° sous pression ordinaire ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques.

Analyse :

Titrage (au méthylorange, en milieu hydroalcoolique).

$I S = 0,1731$; $ClH n/10 = 10 \text{ cm}^3$. Trouvé : Poids moléculaire = 173.

II $S = 0,1677$; $ClH \text{ n}/10 = 9,4 \text{ cm}^3$. Trouvé : Poids moléculaire ≈ 178 .

Dumas. $S = 0,1875$; $V = 13 \text{ cm}^3$ à 15° ; $P = 763$ ($t = 21^\circ$).

Trouvé : $N = 8,07 \%$.

Combustion. $S = 0,1974$; $CO^2 = 0,5013$; $H^2O = 0,2419$.

Trouvé : $C = 69,26 \%$; $H^2 = 13,62 \%$. Calculé pour $C^{10}H^{23}NO$: $C = 69,36 \%$; $H = 13,29 \%$; $N = 8,09 \%$.

Chloroplatinate. — Il se dépose peu à peu en cristaux orangés de la solution aqueuse chlorhydrique ; on le fait recristalliser dans l'eau légèrement chlorhydrique d'où il se sépare lentement ; il fond à 140° - 141° .

Analyse :

$S = 0,4463$; $Pt = 0,1152$. Trouvé : $Pt = 25,80 \%$.

Calculé pour $Cl^6Pt (C^{10}H^{24}NO)^2$; $Pt = 25,84 \%$.

Chloroaurate. — Il précipite immédiatement quand on ajoute la base, en solution chlorhydrique étendue, au chlorure d'or dissous lui-même dans l'eau chlorhydrique ; on le fait recristalliser dans l'alcool chlorhydrique ; il forme de belles aiguilles soyeuses, jaunes d'or, fondant à 66° - 67° .

Analyse :

$S = 0,3012$; $Au = 0,1155$. Trouvé : $Au = 38,35 \%$.

Calculé pour $Cl^4Au C^{10}H^{24}NO$: $Au = 38,43 \%$.

Phényluréthane. — On mélange 1 gr. d'amino-alcool avec une quantité équivalente (plus de 10%

d'excès) d'isocyanate de phényle dissous dans l'éther anhydre. Des aiguilles blanches de diphenylurée se déposent peu à peu. Après 15 jours de contact à froid, on les essore et on les lave à l'éther. La solution étherée est alors agitée avec un peu d'eau pour détruire complètement l'isocyanate qui n'a pas réagi; puis après filtration on l'évapore à sec. Le résidu blanc obtenu, soluble dans l'éther de pétrole, le benzène, l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, constitue la phényluréthane cherchée; on achève de la purifier en la dissolvant dans l'éther de pétrole qui laisse la diphenylurée complètement insoluble et, enfin, par cristallisation dans l'alcool étendu. C'est un solide blanc fondant à 78°.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1074$; $V = 9,2 \text{ cm}^3$ à 14°; $P = 768,2$
($t = 15^\circ$).

Trouvé : $N = 10,16 \%$. Calculé pour $C^{17}H^{28}N^2O^2$:
 $N = 9,76 \%$.

Crésylate. — On le fait cristalliser dans le benzène; il est soluble dans l'alcool et fond à 82°-83°.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1238$; $V = 14,2 \text{ cm}^3$ à 18°; $P = 771,9$
($t = 16^\circ$).

Trouvé : $N = 13,36 \%$. Calculé pour $C^{17}H^{28}N^4O^3$:
 $N = 13,46 \%$.

Sulfate acide. — On le prépare en ajoutant une molécule d'aminoalcool à une molécule d'acide

sulfurique étendu. Après évaporation de cette solution dans le dessiccateur, les cristaux blancs obtenus sont essorés sur une assiette poreuse. On les purifie ensuite par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre. Ce corps fond à 78°.

Analyse :

Titrage (au tournesol) :

S = 0,2106 ; NaOH n/10 = 7,9 cm³.

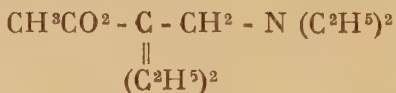
Trouvé : Poids moléculaire = 267.

Dosage de soufre :

S = 0,2730 ; SO⁴Ba = 0,2350. Trouvé : S = 11,81 %.

Calculé pour SO⁴H²C¹⁰H²³NO : Poids moléculaire = 270, S = 11,85 %.

**Ether acétique
du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2.**



Il s'obtient en chauffant l'aminoalcool avec deux molécules d'anhydride acétique, pendant 3 heures au bain-marie. C'est une huile incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques, bouillant à 97°-98° sous 13 mm. On l'isole en majeure partie en distillant directement les produits de réaction ; ce qui passe, mélangé à l'excès d'anhydride acétique, est purifié par agitation avec une solution de carbonate de potassium et extraction à l'éther. Le rendement en acétate est presque quantitatif.

Analyse :

Dumas. $S = 0,2447$; $V = 13 \text{ cm}^3$ à 8° ; $P = 763$ ($t = 18^\circ$)

Trouvé : $N = 6,40 \%$.

Combustion. $S = 0,1780$; $\text{CO}^2 = 0,4336$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1835$.

Trouvé : $C = 66,48 \%$; $H = 11,46 \%$. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{25}\text{NO}^2$: Poids moléculaire = 215 ; $C = 66,98 \%$; $H = 11,37 \%$; $N = 6,51 \%$.

Chloroplatinate. — On l'obtient en solution chlorhydrique dans laquelle il se dépose lentement en gros cristaux orangés. Après avoir fait recristalliser ce chloroplatinate dans l'eau légèrement chlorhydrique, il fond à 136° .

Analyse :

$S = 0,3119$; $\text{Pt} = 0,0749$. Trouvé : $\text{Pt} = 24,01 \%$. Calculé pour $\text{Cl}^6\text{Pt} (\text{C}^{12}\text{H}^{26}\text{NO}^2)^2$: $\text{Pt} = 24,00 \%$.

Picrate. — On le prépare comme d'habitude, il est très soluble dans le benzène, moins soluble dans l'alcool, peu soluble à froid et soluble à chaud dans le toluène. On le purifie donc par cristallisation dans ce dernier solvant d'où il se sépare en grosses aiguilles jaunes fondant à 130° - 131° .

Analyse :

Dumas. $S = 0,1495$; $V = 15,7 \text{ cm}^3$ à 9° ; $P = 759,8$ ($t = 15^\circ$).

Trouvé : $N = 12,54 \%$. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{28}\text{N}^4\text{O}^9$: $N = 12,6 \%$.

Chlorhydrate. — Le chlorure d'acétyle agit sur le diéthylamino 1-éthyl-2-butanol-2 de la même façon que l'anhydride acétique en donnant l'éther acétique du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2.

5 gr. de chlorure d'acétyle sont ajoutés à la même quantité d'aminoalcool dissous dans le double de son poids de chloroforme anhydre. La réaction est assez vive et provoque un dégagement de chaleur qui fait refluer le solvant. Quand elle est terminée, on évapore complètement au bain-marie dans le vide; le résidu blanc, solide, constitue le chlorhydrate de l'éther acétique du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2. On libère la base par le carbonate de potassium; on obtient 5,3 gr. de liquide bouillant à 112° 114° sous 21 mm. donnant un picrate identique à celui qu'on vient de décrire ci-dessus.

Constitution de l'aminoalcool.

Nous avons tout d'abord attribué à l'aminoalcool que nous venons de décrire une constitution différente de celle que nous avons indiquée au chapitre premier, nous pensions avoir affaire à un aminoalcool isomère $\text{CH}_2(\text{OH})\text{---C---N} (\text{C}^2\text{H}_5)^2$ le diéthylamino 2-



éthyl-2-butanol-1, possédant une fonction alcool primaire et formé par la transformation en oxhydride de l'halogène de l'amide primitive. On a vu en effet que l'aminoalcool provenant de nos condensations magnésiennes fournit aisément une phényluréthane;

en outre il est aisé d'en préparer un éther acétique, soit au moyen de l'anhydride acétique soit avec le chlorure d'acétyle, propriétés qui appartiennent rarement à une fonction alcool tertiaire.

D'autre part le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 était décrit dans la littérature chimique avec des propriétés très différentes de celles que nous avons trouvées. Susskind (1) l'a préparé pour la première fois en condensant la diéthylamine avec le chloro-1-éthyl-2-butanol-2, il n'indiqua aucun mode opératoire et signala seulement un point d'ébullition 89°-90° sous 20 mm. qui correspond au nôtre. Paal et Weidenkoff (2) ont ensuite obtenu ce corps en condensant le diéthylaminoacétate d'éthyle avec le bromure d'éthylmagnésium. L'aminoalcool qu'ils décrivent bout vers 190°, point inférieur de 10° à celui que nous avons observé. Ils en ont préparé quelques sels ; tout d'abord, un sulfate acide fondant à 74-76° (le nôtre fond à 78°), puis un chloroplatinate fondant à 130°-132°, (le nôtre fond à 141°). Alors que nous n'avons rencontré aucune difficulté dans l'obtention du chloroaurate, fondant à 66°-67°, de notre aminoalcool, les auteurs ont isolé un chloroaurate fondant à 112°-114° qui correspond d'après eux, non pas à l'aminoalcool $C^{10}H^{23}NO$ mais à une base éthylénique $C^{10}H^{21}N$ qui proviendrait de la déshydratation de l'aminoalcool sous l'influence de

1 *Ber d. deut. chem. Ges.*, t. 39, 1906, p. 226.

2. *Ber d. deut. chem. Ges.*, t. 39, 1906, p. 811.

ClH. Or l'aminoalcool que nous avons préparé n'est aucunement déshydraté par l'acide chlorhydrique et, d'autre part, la base éthylénique $C^{10}H^{21}N$ qui lui correspond et que nous décrirons au chapitre suivant donne un chloroaurate fondant à 100° - 101° . Enfin, l'aminoalcool de Paal et Weidenkoff en dépit de essais répétés n'est susceptible de fournir aucun dérivé acidylé, les auteurs attribuent ce résultat négatif à un empêchement stérique.

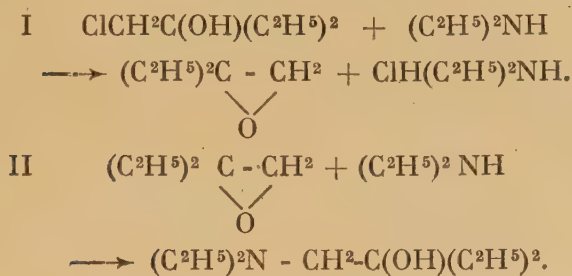
De telles différences entre l'aminoalcool de Paal et Weidenkoff et celui que nous avons préparé, différences qui se retrouvent pour l'homologue diphényle qu'ils décrivent et que nous avons également préparé et sur lesquelles nous reviendrons plus loin, permettent de douter que ces auteurs aient eu vraiment affaire à un aminoalcool pur. Ajoutons que, plus récemment, d'autres auteurs : Einhorn, Fiedler (1), etc..., ont préparé le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 par la méthode de Paal et Weidenkoff; ils indiquent 197° comme point d'ébullition, ils ont seulement préparé le p-nitrobenzoate de l'aminoalcool.

Il n'existe aucun doute quant à la constitution de notre aminoalcool; la synthèse que nous en avons faite par la méthode de Susskind nous a conduit à un corps fournissant des dérivés identiques à ceux que nous avons décrits plus haut. D'autre part, la déshydratation de cet aminoalcool synthé-

1. *Lieb. Ann.*, t. 37, I, p. 142.

tique fournit la même base éthylnique (identifiée par ses dérivés solides) que l'aminoalcool provenant des condensations magnésiennes.

Le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 s'obtient normalement par l'action de la diéthylamine sur le chloro-1-éthyl-2-butanol-2. La réaction se fait par l'intermédiaire de l'oxyde d'éthylène correspondant, sur lequel la fonction amine se fixe toujours sur le carbone le moins chargé, suivant le processus précisé par les travaux de Krassousky (1) et de MM. Tiffeneau et Fourneau (2).



Nous avons préparé le chloro-1-éthyl-2-butanol-2 en condensant, comme Susskind (3) et plus tard M. Fourneau (4), le bromure d'éthylmagnésium avec le chloroacétate d'éthyle. Nous avons obtenu un liquide incolore, à odeur de camphre, bouillant à 64°-67° sous 14 mm. et qui, d'après M. Fourneau,

1. *Comptes rendus*, t. 146, 1908, p. 236.

2. Brevet français du 22 oct., 1904. *Ch. Zeit.*, 1908, t. 2, 1706, p. 121; *Bul. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 15, 1914, p. 16; *Bul. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 13, 1913, p. 971.

3. *Ber. d. deut. Chem. Ges.*, t. 39, 1906, p. 225.

4. *Comptes rendus*, t. 145, 1907, p. 438.

est un mélange de la chlorhydrine cherchée et de l'éthyl-4-hexanol-3 ($C^2H^5CH(OH)CH(C^2H^5)_2$). La condensation avec la diéthylamine a été effectuée par chauffage du mélange de 10 gr. de chlorhydrine brute et de 11 gr. de diéthylamine en tube scellé à 100° pendant 8 heures. On neutralise le produit obtenu par l'acide chlorhydrique à 50 %, on extrait à l'éther. La solution étherée, desséchée sur le sulfate de sodium anhydre, est distillée; on recueille 5 gr. environ de produit non chloré bouillant à 68-70° sous 15 mm. qui est l'éthyl-4-hexanol-3, et une petite quantité d'un corps bouillant à 103-105° sous 15 mm. et fondant à 46°-47° qui est l'éthyl-2-butanediol-1-2 identique à celui obtenu par la méthode de Henry (1) en faisant agir l'acide sulfurique à 10 % sur l'oxyde d'éthylène correspondant.

Ce glycol est probablement formé par l'action de l'acide chlorhydrique introduit pour isoler la base sur une partie de l'oxyde d'éthylène formé intermédiairement et qui aurait échappé à l'action de la deuxième molécule de diéthylamine.

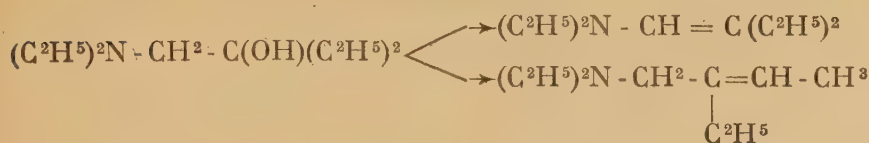
On soumet ensuite la solution chlorhydrique au traitement habituel; on obtient 4 gr. 5 de diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 dont les dérivés solides : chloroplatinate, picrate, crésylate et phényluréthane, sont identiques à ceux que fournit l'aminool venant des condensations magnésiennes.

1. *Comptes rendus*, t. 144, 1906, p. 1405.

CHAPITRE III

Déshydratation de l'aminoalcool.

Nous avons essayé vainement de transformer le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 en base chlorée par divers agents d'halogénéation qui, ou bien ne réagissent pas, ou bien jouent un rôle déshydratant. Deux bases éthyléniques isomères sont possibles suivant le sens de la déshydratation :



La première de ces bases n'est pas stable et se dédouble en diéthylamine et en diéthylacétaldéhyde. Ce dédoublement s'opère lentement en solution aqueuse bromhydrique ou chlorhydrique dès la température ordinaire; il se fait immédiatement lorsqu'on essaie de libérer la base de son sel halogéné par le bicarbonate de potassium.

Seul le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 est stable; il est identique à la base éthylénique $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{N}$ bouillant à 169° sous pression ordinaire qui accompagne l'aminoalcool dans la condensation magné-

sienne. Par suite, la déshydratation du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 conduit à un mélange de diéthylamine, de diéthylacétaldéhyde (en proportion équivalente) et de diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2.

I. — Action de l'acide chlorhydrique.

Contrairement à ce qu'indiquent Paal et Weidenkoff l'acide chlorhydrique, même à chaud, est sans action sur le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2. En effet, en chauffant en tube scellé, à 100°, pendant 3 heures l'aminoalcool avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, on obtient un chlorhydrate très hygroscopique et incristallisable qui, traité par la soude fournit uniquement l'aminoalcool primitif, identifié par son picrate.

Un dosage de chlore sur le chlorhydrate brut montre que ce dernier est composé uniquement du chlorhydrate de l'aminoalcool primitif. Le chlorhydrate a été chauffé à l'ébullition pendant 3 heures avec de la soude alcoolique afin de libérer sûrement la totalité du chlore contenu dans la molécule au cas où on se trouverait en présence d'un chlorhydrate d'amine chlorée; on dilue alors avec de l'eau, on chasse l'alcool et on dose le chlore du résidu par la méthode Volhard.

$S = 0,2080$; $\text{NO}^3\text{Ag } n/10 = 20 \text{ cm}^3$; $\text{SCyK } n/10 = 10 \text{ cm}^3$.
Trouvé : $\text{Cl} = 17,06 \%$. Calculé pour $\text{ClH } \text{C}^{10}\text{H}^{23}\text{NO}$:
 $\text{Cl} = 16,95 \%$, pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{NClHCl}$: $\text{Cl} = 31,14 \%$.

II. — Action de l'acide bromhydrique.

L'acide bromhydrique agit sur le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 uniquement comme agent de déshydratation et dès la température ordinaire, la déshydratation s'effectue suivant le processus que nous avons indiqué ci dessus, mais la déshydratation et l'hydrolyse se produisent en même temps, et le sel de la base instable formée dans la réaction se dédouble rapidement en diéthylacétaldéhyde et bromhydrate de diéthylamine.

En laissant en contact pendant 12 heures l'aminoolcool avec six fois son poids d'acide bromhydrique à 48 %, à la température ordinaire, il apparaît des gouttelettes à odeur de diéthylacétaldéhyde. Après avoir dilué la solution bromhydrique, on entraîne l'aldéhyde par la vapeur d'eau, le distillat, traité directement par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium, fournit la diéthylacétaldéhyde-semicarbazone, fondant à 96°, et identifiée avec celle qu'on a obtenue dans la condensation magnésienne: Si on sature la solution bromhydrique par la soude, on libère la diéthylamine et le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2; ces deux amines sont identifiées par leurs picrates.

A chaud, le même dédoublement s'effectue; mais la diéthylacétaldéhyde est résinifiée, on ne peut isoler que la diéthylamine et le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 en proportions à peu près équivalentes.

Si on fait cristalliser le résidu de bromhydrate venant de l'évaporation de la solution bromhydrique dans l'alcool absolu et l'éther anhydre, on obtient un précipité blanc hygroscopique correspondant comme le montre l'analyse au bromhydrate de diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2, mélangé d'un peu de bromhydrate de diéthylamine.

Si on reprend par la soude le résidu de cristallisation, on libère le mélange de diéthylamine et de diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2.

Analyse :

Volhard. $S = 0,2635$; $\text{NO}^3\text{Ag } n/10 = 20^\circ \text{ cm}^3$; $\text{SCyK } n/10 = 8,5 \text{ cm}^3$.

Trouvé : $\text{Br} = 35,41 \%$. Calculé pour $\text{BrHC}^{10}\text{H}^{21}\text{N}$:
 $\text{Br} = 33,89\%$, pour $\text{BrH } (\text{C}^2\text{H}^5)^2 \text{NH}$: $\text{Br} = 58,4\%$,
pour $\text{BrH } \text{C}^{10} \text{H}^{22}\text{NBr}$: $\text{Br} = 50,47 \%$.

III. — Action du pentachlorure de phosphore.

Nous espérons au moyen d'un agent d'halogénéation puissant, le pentachlorure de phosphore, transformer l'aminoalcool en amine chlorée, mais ici encore le pentachlorure de phosphore agit sur l'aminoalcool uniquement comme agent déshydratant. La déshydratation se fait rapidement à la température ordinaire, soit en milieu étheré, soit en milieu chloroformique, dans les deux sens prévus et conduit toujours aux deux bases éthyléniques en quantités sensiblement égales. Le rendement est de 50 % pour

le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 et de 45 % pour la diéthylacétaldéhyde et la diéthylamine.

L'opération est faite de la façon suivante :

On commence par préparer le chlorhydrate de l'aminoalcool en faisant arriver la quantité calculée d'acide chlorhydrique gazeux bien sec dans 25 gr. d'aminoalcool dissous dans 250 gr. d'éther absolu, puis, en opérant à l'abri de l'humidité, on introduit par petites portions 37 gr. de pentachlorure de phosphore. La réaction se déclenche un instant après l'addition et s'accompagne d'un dégagement de gaz chlorhydrique et d'une élévation de température qui fait refluer l'éther. Lorsque le pentachlorure de phosphore a disparu, on décante l'éther et on lave à l'éther le produit de la réaction resté au fond du ballon sous forme d'un précipité collant jaunâtre. Dans l'éther décanté, on ne trouve pas autre chose que de l'oxychlorure de phosphore ; en effet, si on décompose par l'eau et si on distille l'éther, on constate que ce dernier passe entièrement à 35°-36° et ne laisse aucun résidu.

Le résidu de chlorhydrate est ensuite dissous dans l'eau, et c'est alors que s'effectue le dédoublement en diéthylacétaldéhyde et diéthylamine du diéthylamino-1-éthyl-2-butène-1, base instable formée dans la déshydratation. En effet, il se forme peu à peu des gouttelettes et celles-ci augmentent rapidement dès qu'on élève la température. On extrait à l'éther. La solution étherée desséchée sur le sulfate de sodium, est rectifiée ; on obtient 5,6 gr. de diéthyl-

acétaldéhyde bouillant à 114° - 115° sous pression ordinaire, et caractérisée par sa semicarbazone fondant à 96° . On libère ensuite par la soude les bases contenues dans la solution aqueuse; on extrait à l'éther, on sèche sur le carbonate de potassium et on distille: la diéthylamine passe d'abord, puis on recueille 10,5 gr. de diéthylamino-4-éthyl 2-butène-2 caractérisé par ses dérivés solides.

Si, au lieu d'hydrolyser le résidu de la réaction par l'eau, on le traite par un alcali, on arrive au même résultat.

Dans un autre essai nous avons isolé, avant toute hydrolyse, les chlorhydrates des bases résultant de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'aminoalcool primitif; par dissolution dans le chloroforme anhydre, on les sépare de l'excès de pentachlorure de phosphore qui est insoluble dans ce dernier solvant; on filtre à l'abri de l'humidité et on évapore la solution chloroformique à sec sous pression réduite; on dose enfin le chlore dans le résidu.

Analyse :

Volhard. $S = 0,2259$; NO^3Ag , $n/10 = 20 \text{ cm}^3$; SCyK
 $n/10 = 7 \text{ cm}^3$.

Trouvé : $\text{Cl} = 20,43 \%$. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{N ClH}$:
 $\text{Cl} = 18,53 \%$, pour $\text{C}^{10}\text{H}^{23}\text{NCl}^2$: $\text{Cl} = 31,14 \%$.

On voit qu'ici encore il n'y a pas eu production d'amine chlorée. Le pourcentage de chlore obtenu correspond sensiblement au chlorhydrate des

amines éthyléniques isomères contenant un peu de chlorhydrate de diéthylamine venant de l'hydrolyse partielle du chlorhydrate de la base instable par une trace d'humidité.

En effet, par précipitation fractionnée au moyen de l'éther absolu du résidu de chlorhydrate dissous dans le chloroforme anhydre, on obtient trois fractions.

La première fraction, assez notable, contient surtout le chlorhydrate de la base stable mélangé d'un peu de chlorhydrate de diéthylamine.

Analyse :

Volhard $S = 0,1688$; NO^3Ag $n/10 = 20 \text{ cm}^3$; SCyK $n/10 = 10,5 \text{ cm}^3$.

Trouvé : $\text{Cl} = 19,97 \%$. Calculé pour $\text{ClH C}^{10}\text{H}^{21}\text{N}$: $\text{Cl} = 18,53 \%$, pour $\text{ClH C}^4\text{H}^{11}\text{N}$: $\text{Cl} = 32,42 \%$.

Le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 a été libéré par la soude et caractérisé par son picrate.

La deuxième fraction très faible est le chlorhydrate de la diéthylamine mélangé d'un peu de chlorhydrate de la base éthylénique.

Analyse :

Volhard $S = 0,1093$; NO^3Ag $n/10 = 20 \text{ cm}^3$; SCyK $n/10 = 11,2 \text{ cm}^3$.

Trouvé : $\text{Cl} = 28,58 \%$. Calculé pour $\text{ClH C}^4\text{H}^{11}\text{N}$: $\text{Cl} = 32,42 \%$.

Le résidu incristallisable est constitué par un mélange des chlorhydrates de diéthylamine, de dié-

thylamino-1-éthyl-2-butène-2 et de diéthylamino-1-éthyl-2-butène-1 comme le montre l'action de la soude sur ce résidu.

Le chlorhydrate du diéthylamino-1-éthyl 2-butène-1 est très fragile et, même dans l'alcool absolu, on ne peut l'isoler à l'état pur.

Le pentachlorure de phosphore réagit avec le chlorhydrate de l'aminoalcool en solution dans le chloroforme anhydre comme en milieu étheré. Mais ici la solution est homogène, le contact des produits réagissants est plus intime, et la réaction se fait immédiatement.

IV. — Action du chlorure de thionyle.

Le chlorure de thionyle agit aussi sur l'aminoalcool comme déshydratant, mais donne surtout de la base éthylénique stable qui s'obtient avec un rendement de 74 %, on peut donc employer cette réaction comme méthode de préparation de ce corps.

On ajoute peu à peu 26 gr., de chlorure de thionyle à 3 gr. d'aminoalcool dissous dans dix fois son poids de chloroforme anhydre ; il se produit un léger échauffement. La solution chloroformique est évaporée à sec, au bain-marie, dans le vide, on obtient un résidu solide, jaunâtre, qui est formé par les chlorhydrates des deux bases éthyléniques isomères mélangés d'un peu de chlorhydrate de diéthylamine. Ce résidu, traité par un alcali, fournit les mêmes produits que dans les cas précédents. Une

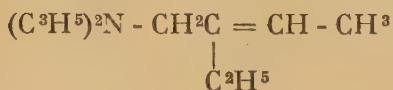
trace de diéthylamine et de diéthylacétaldéhyde, et 2 gr. environ de diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2.

Analyse :

Volhard. $S = 0,2206$; NO^3Ag $n/10 = 20 \text{ cm}^3$; SCyK $n/10 = 8,6 \text{ cm}^3$.

Trouvé : $\text{Cl} = 19,95 \%$. Calculé pour $\text{ClH C}^{10}\text{H}^{21}\text{N}$
 $\text{Cl} = 18,59 \%$.

V. — **Diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2.**



Que la déshydratation du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 soit effectuée par l'un ou l'autre des déshydratants qu'on vient d'étudier, il suffit d'hydrolyser par l'eau le résidu de chlorhydrates de bases éthyléniques pour éliminer aisément la diéthylacétaldéhyde par extraction à l'éther. La solution aqueuse traitée ensuite par la soude permet d'isoler la diéthylamine et le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2.

La rectification ne permet pas de purifier la base éthylénique d'une façon parfaite. On la transforme en picrate qu'on fait cristalliser au sein de l'alcool ; on en régénère le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 très pur suivant le procédé qu'on a décrit pour l'aminoalcool dont il dérive. C'est un liquide incolore, d'odeur faiblement basique, bouillant à 169° sous pression ordinaire, insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques, et réduisant

rapidement le permanganate de potassium en milieu sulfurique.

Analyse :

Titrage (en retour, au méthylorange) $S = 0,1380$;
 $\text{ClH n/10} = 20 \text{ cm}^3$; $\text{NaOH n/10} = 11,4 \text{ cm}^3$. Trouvé :
Poids moléculaire = 164.

Dosage d'azote : Kjeldahl. $S = 0,1281$; $\text{ClH n/10} = 20 \text{ cm}^3$; $\text{NaOH n/10} = 11,8 \text{ cm}^3$. Trouvé : $N = 8,96 \%$.

Combustion. $S = 0,1499$; $\text{CO}^2 = 0,4260$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1890$;

Trouvé : $C = 77,51 \%$; $H = 14,04 \%$. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{N}$: Poids moléculaire = 155 ; $C = 77,41 \%$;
 $H = 13,72\%$; $N = 9,03 \%$.

Picrate. — Il est soluble dans le benzène, peu soluble à froid dans l'alcool absolu, très soluble à chaud ; il fond à 74° .

Analyse :

Dumas. $S = 0,1451$; $V = 18,7 \text{ cm}^3$ à 15° ; $P = 741,9$ ($t = 18^\circ$).

Trouvé : $N = 14,61 \%$. Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{24}\text{N}^4\text{O}^7$:
 $N = 14,58 \%$.

Chloroplatinate. — Après recristallisation dans l'eau chaude, il fond à 142° - 143° .

Analyse :

$S = 0,3837$; $\text{Pt} = 0,1040$. Trouvé : $\text{Pt} = 27,10\%$.
Calculé pour $\text{Cl}^6\text{Pt} (\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{N})^2$: $\text{Pt} = 27,15 \%$.

Chloroaurate. — Il se dépose instantanément, en solution aqueuse chlorhydrique ; il est insoluble

dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, soluble dans l'alcool. On le purifie par dissolution dans un mélange d'alcool et d'eau chlorhydrique au sein duquel il cristallise en aiguilles jaunes fondant à 100°-102°

Analyse :

S = 0,3751 ; Au = 0,1481. Trouvé : Au = 39,48 %.

Calculé pour $\text{Cl}^4\text{Au C}^{10}\text{H}^{22}\text{N}$: Au = 39,82 %.

Fixation du brome. — Le brome se fixe aisément sur la double liaison du bromhydrate du diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2.

Tout d'abord on neutralise la base par l'acide bromhydrique à 48 %, on évapore à sec, et le résidu obtenu dissous dans l'alcool absolu est précipité par l'éther anhydre, on obtient un solide blanc hygroscopique.

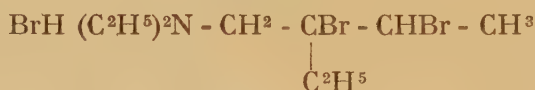
Analyse :

Volhard. S = 0,2635 ; $\text{NO}^3\text{Ag n}/10 = 20 \text{ cm}^3$; $\text{SCyK n}/10 = 8,8 \text{ cm}^3$.

Trouvé : Br = 34 %. Calculé pour $\text{BrHC}^{10}\text{H}^{21}\text{N}$:
Br = 33,89 %

Le bromhydrate ainsi obtenu est dissous dans le chloroforme anhydre, on y ajoute goutte à goutte une solution chloroformique de brome correspondant à deux atomes de brome pour une molécule de base éthylénique. La réaction se fait instantanément avec un léger échauffement ; la fin de la réaction est indiquée par la coloration rougeâtre

due à l'excès de brome. On chasse le chloroforme au bain-marie dans le vide. On purifie le résidu par dissolution dans le chloroforme anhydre et précipitation par l'éther absolu; on répète deux fois ce traitement et on obtient ainsi des cristaux blancs, étoilés, qui noircissent avec le temps. C'est le bromhydrate du diéthylamino-1-éthyl-2-dibromo-2-3-butane.



Analyse :

Volhard. $S = 0,1915$; $\text{NO}^3\text{Ag } n/10 = 20 \text{ cm}^3$; $\text{SCyK } n/10 = 5,6 \text{ cm}^3$.

Trouvé: $\text{Br} = 60,13 \%$. Calculé pour $\text{BrH C}^{10}\text{H}^{21}\text{NBr}^2$;
 $\text{Br} = 60,60 \%$.

CHAPITRE IV

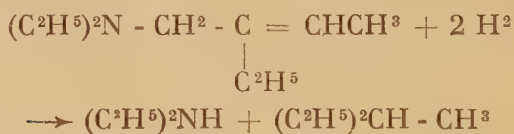
Hydrogénation des bases éthyléniques 2-3.

Nous avons essayé d'hydrogéner catalytiquement le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2; nous espérions obtenir une base saturée dont la constitution eut été peut-être plus facile à établir que celle de l'amine éthylénique. En outre nous apportons aussi une contribution à la question de l'hydrogénation des amines éthyléniques qui a été peu étudiée. Le seul cas que nous ayons trouvé dans la littérature chimique est celui du diméthylamino-5-pentène-1 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)^3\text{-CH}=\text{CH}_2$ que Willstaelter (1) a transformé en diméthylaminopentane par hydrogénation en milieu étheré, en présence de platine colloïdal.

Le diéthylamino-1-éthyl-2-butène 2 possède une double liaison en position 2-3 par rapport au groupement aminé. Il en est de même de la diéthylallylamine, matière plus abordable, que nous avons également tenté d'hydrogéner. Dans ces deux cas nous n'avons pu obtenir la base saturée que nous

1. *Ber. d. deut. Chem. Ges.*, t. 43, 1910, p. 1182.

attendions. Nous avons opéré d'abord avec le platine colloïdal préparé d'après Skita, en solution dans l'alcool ou dans l'eau légèrement acétique. Avec ce catalyseur il n'y a aucune fixation d'hydrogène. L'oxyde de platine dont l'emploi a été introduit par Adams et Schriner (1) donne souvent des résultats positifs quand la méthode de Skita est inefficace. Avec l'une et l'autre des deux amines éthyléniques 2-3 que nous avons étudiées, il donne lieu en effet à une absorption d'environ une molécule d'hydrogène, mais outre l'hydrogénation de la double liaison il y a coupure et formation de diéthylamine et de carbure saturé. Avec le diéthylamino-1-2-éthyl-2-butène-2 on a la réaction :



Hydrogénation du diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2.

Le catalyseur est préparé par fusion oxydante du chlorure de platine avec de l'azotate de sodium. Le corps à hydrogéner est mis en solution dans l'alcool absolu contenant une faible quantité d'oxyde de platine (0gr. 4, pour 10 gr. de produit). On agite mécaniquement dans un appareil clos comportant un gazomètre à hydrogène gradué.

L'opération est finie quand l'absorption cesse. Il faut tenir compte de l'hydrogène employé à la réduction d'abord de l'oxyde de platine en platine finement divisé et de l'absorption de l'hydrogène par ce dernier (200 cmc. environ). On neutralise ensuite la solution alcoolique par l'acide chlorhydrique dilué et on distille au bain-marie, la fraction de tête contient le carbure mélangé avec une trace d'eau et d'alcool qu'on absorbe par un contact de quelques heures avec le chlorure de calcium. Le liquide décanté, d'odeur caractéristique, bout à 63°-64° sous pression ordinaire, il ne décolore pas le permanganate de potassium en solution sulfurique, c'est un carbure saturé : le diéthyléthane dissymétrique (1).

La solution alcoolique, évaporée à sec, au bain-marie, dans le vide, laisse un résidu qu'on traite par la soude. Il se forme de la diéthylamine en quantité équivalente à celle du carbure, il reste environ $\frac{1}{4}$ de base initiale non transformée qu'on identifie par son picrate.

Hydrogénation de la diéthylallylamine.

Pour préparer la diéthylallylamine déjà obtenue par de nombreux auteurs (2) nous avons fait réagir

1. J. Tafel et F. André, *Ber. D. Deut. Chem. Ges.*, t. 45, 1912, p. 431.

2. Rinne, *Lieb. Ann.*, t. 168, p. 265 ; Paal et Liebermann, *Ber. d. deut. Chem. Ges.*, t. 16, p. 526 ; Meisenheimer, *Ber. d. deut. Chem. Ges.*, t. 55, p. 513.

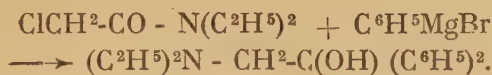
une molécule de bromure d'allyle sur deux molécules de diéthylamine en solution benzénique, à la température ordinaire. La réaction est instantanée ; on la complète en chauffant pendant une heure au bain-marie, on neutralise par l'acide chlorhydrique dilué, on décante le benzène et on libère la diéthylallylamine par la soude. On la sépare par distillation de la diéthylamine mise en excès. Elle bout à 108°-110° sous pression ordinaire et décolore énergiquement le permanganate de potassium en solution sulfurique, le rendement est de 90 %.

L'hydrogénation de cette base est effectuée comme la précédente et fournit de la diéthylamine et du propane. On observe également l'absorption d'une molécule d'hydrogène environ ; quand elle est terminée, on fait barboter le gaz, qui constitue l'atmosphère du flacon où s'est effectuée l'hydrogénation, dans une solution chloroformique de brome, on ne constate aucune décoloration du brome, après l'arrachement de la diéthylamine, le reste de la molécule soumise à l'hydrogénation est donc bien constitué par un carbure saturé : le propane. La solution alcoolique est neutralisée par l'acide chlorhydrique, on chasse l'alcool et on traite par la soude. A la distillation à côté de la diéthylamine (3 gr.), on retrouve 3 gr. de base bouillant à 109°-112° (à partir de 10 gr. de diéthylallylamine) et possédant tous les caractères de l'amine initiale.

CHAPITRE V

Action du bromure de phénylmagnésium sur la N diéthylmonochloroacétamide.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur la N diéthylmonochloroacétamide fournit uniquement le diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 avec un rendement de 70 %.



Condensation avec le bromure de phénylmagnésium en milieu étheré : Amide chlorée
1 mol. gr. Bromure de phénylmagnésium
3,5 mol. gr.

Le bromure de phénylmagnésium préparé à partir de 14 gr., 7 de magnésium, 95 gr. de bromobenzène et 200 gr. d'éther absolu est additionné goutte à goutte de 25 gr. de N diéthylmonochloroacétamide dissoute dans 100 gr. d'éther anhydre. Chaque goutte provoque la formation d'un précipité blanc qui disparaît aussitôt et on observe un échauffement

qui fait refluer légèrement l'éther. A la fin de l'addition le produit de réaction se sépare en deux couches ; la couche supérieure est limpide, la couche inférieure est trouble et noirâtre. Après 3 heures de chauffage au bain-marie, la solution devient de nouveau homogène et il apparaît un précipité au fond du ballon ; on décompose par l'eau, on dissout la magnésie par l'acide chlorhydrique dilué au tiers et on effectue ensuite le traitement décrit pour la condensation de la même amide avec le bromure d'éthylmagnésium. On a, d'une part, le résidu de la solution étherée décantée, d'autre part, l'extrait chloroformique du résidu sec provenant de l'évaporation dans le vide de la solution aqueuse chlorhydrique.

Le premier résidu contient le bromobenzène non transformé et 4 gr. de diphényle.

L'extrait chloroformique est évaporé complètement à sec au bain-marie, dans le vide ; il laisse un gros résidu cristallin, jaunâtre, qu'une seule cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre transforme en beaux cristaux blancs. C'est le chlorhydrate du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2, tout à fait pur, obtenu avec un rendement de 70 %.

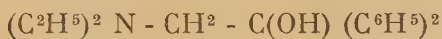
Analyse :

Vollhard. $S = 0,3515$; $\text{NO}^3\text{Ag } n/10 = 20 \text{ cm}^3$; $\text{SCyK } n/10 = 9, \text{cm}^3$.

Trouvé : $\text{Cl} = 11,12 \%$. Calculé pour $\text{ClHC}^{18}\text{H}^{23}\text{NO}$:
 $\text{Cl} = 11,62 \%$.

REMARQUE. — Pendant la préparation du bromure de phénylmagnésium et la condensation de ce corps avec l'amide chlorée, il faut se bien garder de laisser en contact le produit de réaction avec l'air extérieur chargé de gaz carbonique, sinon ce dernier corps se combine avec le bromure de phénylmagnésium en donnant une trace d'acide benzoïque, cet acide se combine ensuite à l'aminoalcool formé et donne une petite quantité de benzoate du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2, qui, insoluble dans l'eau et l'éther, échappe au traitement alcalin du chlorhydrate et se trouve avec l'aminoalcool à la distillation. En isolant l'appareil de l'air extérieur au moyen d'un tube de chlorure de calcium et d'une colonne de potasse caustique on évite la formation de ce corps accessoire.

Diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2.



Après avoir déplacé l'aminoalcool de son chlorhydrate, en solution aqueuse, par un excès de soude caustique, on extrait à l'éther ; on sèche l'éther sur le carbonate de potassium. Le résidu venant de l'évaporation de l'éther est rectifié sous pression réduite. On obtient 33 gr. de diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 bouillant de 197° à 200° sous 14 mm. après une cristallisation au sein de l'éther de pétrole, il fond à 50°.

Analyse :

Dumas : S = 0,3993, V = 18,3 cm³ à 23°5 ; P = 765
(t = 15°).

Trouvé : N = 5,15 %.

Combustion : S = 0,1984 ; CO² = 0,5828 ; H²O =
0,1535.

Trouvé : C = 80,07 % ; H = 8,60 %. Calculé pour
C¹⁸H²³NO : C = 80,29 % ; H = 8,55 % ; N = 5,20 %.

Ce corps était déjà connu. Il a été préparé d'abord par Paal et Weidenkoff (1) en condensant le bromure de phénylmagnésium avec le diéthylaminoacétate d'éthyle, puis par A. Klages et J. Kessler (2) qui ont fait réagir la diéthylamine sur le chloro-1-diphényl-2-2-éthanol-2 (C⁶H⁵)₂C(OH)CH₂Cl en solution alcoolique à 100°. Les deux premiers auteurs indiquent 47-49° comme point de fusion, voisin de 50° trouvé par nous, mais le point de débullition qu'ils indiquent 197° sous 40 mm. est nettement inférieur au nôtre. En outre l'aminoalcool de ces mêmes auteurs, pas plus que le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2 qu'ils ont préparé par la même méthode ne leur a fourni de dérivé acidylé. Nous verrons plus loin que le diéthylaminol-1-diphényl-2-2-éthanol-2 que nous avons obtenu fournit aisément un éther acétique.

Picrate. — Il se précipite instantanément dans l'alcool en beaux cristaux jaunes. Après qu'on l'a

1. Ber. d. deut. Chem. Ges., t. 39, 1906, p. 812.

2. Ber. d. deut. Chem. Ges., t. 39, 1906, p. 1754.

fait recristalliser dans ce solvant, il fond à 147° , ce picrate a été préparé par Klages et Kessler qui indiquent 140° comme point de fusion.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1481$; $V = 13,9 \text{ cm}^3$ à 15° ; $P = 770$ ($t = 13^{\circ}$).

Trouvé : $N = 11,06 \%$. Calculé pour $C^{24}H^{26}N^4O^8$:
 $N = 11,24 \%$.

Benzoate. — Il se forme lorsqu'on introduit le diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 dans une quantité équivalente d'acide benzoïque dissous dans l'alcool. Il est insoluble dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole et assez soluble à chaud dans l'alcool ; on le fait cristalliser dans ce dernier solvant ; il se présente en beaux cristaux blancs fondant à 113° - 114° .

Analyse :

Dumas. $S = 0,2431$; $V = 7,8 \text{ cm}^3$ à 20° ; $P = 753,4$ ($t = 15^{\circ}$).

Trouvé : $N = 3,61 \%$.

Combustion. $S = 0,1987$; $CO^2 = 0,5601$; $H^2O = 0,1320$.

Trouvé : $C = 76,88 \%$; $H = 7,38 \%$. Calculé pour $C^{25}H^{29}NO^3$: $C = 76,73 \%$; $H = 7,42 \%$; $N = 3,58\%$.

Chloroplatinate. — Il se précipite instantanément en poudre orangé pâle quand on le prépare en solution chlorhydrique ; il est insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique ; on le fait recristalliser dans un mélange d'alcool étendu et d'acide chlorhydrique ; il se décompose vers 182° .

Analyse :

S = 0,5370 ; Pt = 0,1104. Trouvé Pt = 20,56 %. Calculé pour $\text{Cl}^6\text{Pt} (\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{NO})^2$: Pt = 20,55 %.

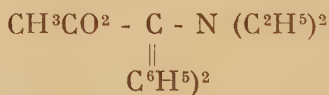
Phényluréthane. — On opère comme on l'a indiqué pour le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2. La phényluréthane obtenue est très soluble dans l'éther et l'alcool, assez soluble dans le benzène, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans la ligroïne. Elle cristallise en aiguilles blanches dans ce dernier solvant, et fond à 113°-114°.

Analyse :

Dumas. S = 0,1950 ; V = 12 cm³ à 15° ; P = 766,7 (t. = 14°).

Trouvé : N = 7,21 %. Calculé pour $\text{C}^{25}\text{H}^{28}\text{N}^2\text{O}^2$: N = 7,23 %.

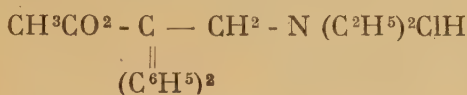
Ether acétique
du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2.



Dans 4 gr. de diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 on ajoute 3 gr. de chlorure d'acétyle, à la température ordinaire.

Un instant après l'addition, le mélange se transforme en une masse blanche. Pour compléter la réaction, on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, puis on dissout le produit dans le chloroforme sec. Par évaporation au bain-marie, dans le

vide, on élimine complètement le chlorure d'acétyle mis en excès en même temps que le solvant. Le résidu obtenu est repris par un mélange d'alcool et d'éther. Il forme une poudre blanche fondant à 155°-156°; c'est le chlorhydrate de l'éther acétique du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2.



Analyse :

Volhard. S = 0,3220; NO³Ag n/10 = 20 cm³; SCyK n/10 = 10,6 cm³.

Trouvé : Cl = 10,36 %. Calculé pour ClH C²⁰H²⁵NO² : Cl = 10,21 %.

En traitant par le carbonate de potassium la solution aqueuse de son chlorhydrate, on libère l'éther acétique du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2. On extrait à l'éther, on sèche la solution éthérée sur le sulfate de sodium et on l'évapore au bain-marie. Le résidu solide obtenu est lavé à froid avec un peu d'alcool, puis on le fait recristalliser dans ce même solvant; il fond à 85°; il est soluble dans l'éther, le benzène et la ligroïne, assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

On trouve dans l'alcool de lavage un peu de diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 qui provient, probablement, d'une saponification partielle de l'éther acétique dans le traitement du chlorhydrate par le carbonate de potassium.

Analyse :

Combustion : S = 0,1200 ; CO² = 0,3397 ; H²O = 0,0750.
 Trouvé : C = 77,20 % ; H = 8,10 %. Calculé pour
 C²⁰H²⁵NO : C = 77,17 % ; H = 8,04 %.

Picrate. — Le picrate de l'éther acétique du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 est préparé comme d'habitude. Après recristallisation dans l'alcool, il fond à 178°.

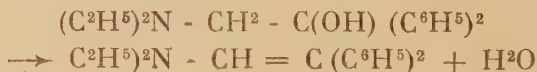
Analyse :

Dumas : S = 0,1334 ; V = 12,6 cm³ à 23° ; P = 740
 (t = 21°).
 Trouvé : N = 10,27 %. Calculé pour C²⁴H²⁸N⁴O⁸ :
 N = 10,37 %.

Contrairement à ce qu'on avait observé pour le diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2, qui est transformé en éther acétique aussi bien par le chlorure d'acétyle que par l'anhydride acétique, nous avons constaté que ce dernier réactif joue un rôle surtout déshydratant avec le diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2.

**Déshydratation
 du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2.**

D'après la formule de constitution de cet aminoalcool, la déshydratation ne peut donner naissance qu'à une seule base éthylénique.



Cette base éthylnique correspond à la base éthylnique instable de l'homologue diéthylé, qui, on l'a vu plus haut, n'est pas isolable et se transforme, même lorsqu'elle est sous forme de sel halogéné, en aldéhyde diéthylacétique et en diéthylamine. Le diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthène-1, subit aisément un dédoublement analogue, en diphénylacétaldéhyde et diéthylamine, il est cependant assez stable pour qu'on ait pu l'isoler, quand la déshydratation est réalisée au moyen d'anhydride acétique.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — Si on chauffe au bain-marie à 100° pendant 4 heures le diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 avec deux fois et demi son poids d'anhydride acétique, on obtient un produit visqueux brun qu'on soumet à la rectification sous faible pression ; on recueille alors un liquide jaune, bouillant de 155° à 165° sous 4 mm., qui, en refroidissant, laisse déposer quelques cristaux blancs. Ce solide après cristallisation dans l'alcool fond à 85° ; il est identique à l'éther acétique du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 obtenu avec le chlorure d'acétyle. Le liquide est alors rectifié plusieurs fois ; on isole finalement un produit sirupeux jaunâtre bouillant entre 158° et 161° sous 3 mm. C'est le diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthène-1 presque pur.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1651$; $V = 7,1 \text{ cm}^3$ à 23° ; $P = 755,1$
($t = 1,7^\circ$).

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE A 48 %. — Ici, comme avec l'homologue diéthyli, la déshydratation et l'hydrolyse se produisent en même temps et on isole seulement la diéthylamine et la diphénylacétaldéhyde.

4 gr. de diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 sont chauffés au bain-marie, pendant 3 heures, avec 25 gr. d'acide bromhydrique à 48 %. La solution, homogène au début, brunit et se sépare en deux couches à mesure que le temps de chauffage se prolonge. On dilue la solution bromhydrique de son volume d'eau et on extrait à l'éther; la solution étherée, séchée sur le sulfate de sodium et distillée, laisse un résidu qui bout à 162°-163° sous 10 mm. C'est la diphénylacétaldéhyde, obtenue avec un rendement de 70 %.

La solution bromhydrique, saturée par la potasse, fournit une quantité équivalente de diéthylamine. L'acide bromhydrique distillé est le meilleur agent pour effectuer cette transformation. Le rendement en diphénylacétaldéhyde qu'il fournit, joint au rendement satisfaisant en aminoalcool donné par la condensation magnésienne, permettrait d'utiliser avantageusement cette réaction pour préparer la diphénylacétaldéhyde et probablement aussi les diarylacétaldéhydes homologues.

Les autres déshydratants que nous avons étudiés, le pentachlorure de phosphore en solution chloroformique et le chlorure de thionyle en présence ou non de pyridine, donnent des résultats moins bons.

On observe le même dédoublement de l'aminoalcool en diphénylacétaldéhyde et diéthylamine, mais la déshydratation n'est pas complète et, quoiqu'elle s'effectue à froid, s'accompagne de la résinification d'une fraction importante de la matière mise en œuvre (1).

1. Pour les distillations sous basse pression nous avons employé avec succès la trompe à mercure de M. H. Vigreux, chargé du cours de soufflage de verre à l'Ecole de Physique et Chimie, nous le remercions pour tous les appareils qu'il a fait à notre intention.

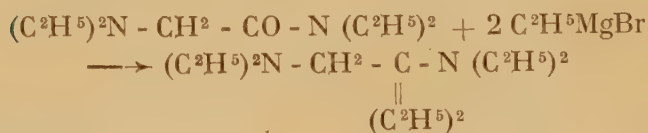
TROISIÈME PARTIE

Action des Dérivés organomagnésiens sur la Diéthylamide diéthylaminoacétique.

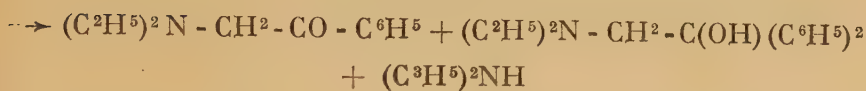
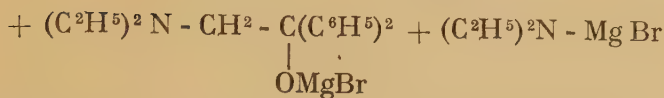
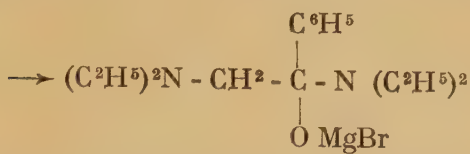
Les dérivés organomagnésiens réagissent avec la diéthylamide diéthylaminoacétique d'une façon tout à fait différente de celle que nous avons observée avec la N diéthylmonochloroacétamide. Ici, l'activité réactionnelle de la molécule est nettement atténuée. On retrouve toujours une quantité importante de produit primitif non transformé, qu'on opère, soit avec le bromure d'éthylmagnésium, soit avec le bromure de phénylmagnésium.

Le bromure d'éthylmagnésium est sans action sur l'aminoamide en milieu étheré. Quand on élève la température de réaction et qu'on opère en milieu benzénique, la fonction amide est attaquée par le réactif de Grignard et transformée en fonction amine tertiaire. On obtient alors le bis (diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane avec un rendement de 11 %, qui s'élève à 40 % quand on effectue la condensation en milieu toluénique. On voit donc que

la réaction donne naissance à une base sans formation de produit cétonique ou alcoolique :



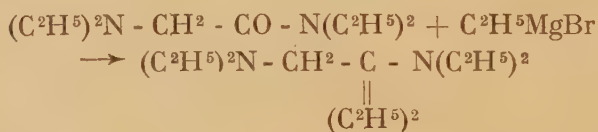
Le bromure de phénylmagnésium réagit tout autrement avec la diéthylamide diéthylaminoacétique, pour donner seulement le produit cétonique normal : la diéthylaminoacétophénone, partiellement transformée par l'excès de dérivé magnésien en diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2, il ne se forme pas trace de diamine ; la condensation a été effectuée en milieu étheré. Ici donc, la fonction amide de l'aminoamide initiale a été transformée par le réactif de Grignard en fonction alcool tertiaire ; ce fait est très surprenant et n'a jamais été observé, jusqu'ici, avec aucune des diverses amides grasses N dialcoylées à fonction simple ou complexe dont on a étudié les condensations avec les réactifs organomagnésiens. Ce caractère particulier peut être attribué à la modification de l'aptitude réactionnelle de la fonction amide par le groupement amine introduit en position α dans la molécule. Nous verrons plus loin que le même phénomène se présente lorsqu'on condense la N diéthyléthoxyacétamide avec le même réactif :



CHAPITRE PREMIER

Condensation du bromure d'éthylmagnésium avec la diéthylamide diéthylaminoacétique.

Dans la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec la diéthylamide diéthylaminoacétique, on isole seulement, à côté de l'amide non transformée, le bis (diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane.



Condensation en milieu étheré: Aminoamide 1 mol. gr. Bromure d'éthylmagnésium 3 mol. gr.

Dans le bromure d'éthylmagnésium préparé par la méthode habituelle on ajoute la diéthylamide diéthylaminoacétique dissoute dans trois fois son poids d'éther absolu. Il n'y a pas d'échauffement, la solution se sépare d'abord en deux couches. Si on chauffe au bain-marie, elle devient homogène au bout d'un certain temps, puis il apparaît un précipité blanc abondant. On continue à chauffer pen-

dant 16 heures ; enfin, on laisse en contact à la température ordinaire pendant deux jours. A l'hydrolyse, on constate que la presque totalité du bromure d'éthylmagnésium n'a pas réagi. On effectue le traitement déjà décrit. La solution étherée ne laisse aucun résidu après l'évaporation de l'éther. L'extrait chloroformique, évaporé à sec au bain-marie dans le vide, est constitué exclusivement de chlorhydrate de l'aminoamide primitive. Après traitement du résidu par la soude, on retrouve environ 80 % de la diéthylamide diéthylaminoacétique mise en œuvre, bouillant de 128° à 131° sous 25 mm. et identifiée par son picrate. F. 120°-121°.

Condensation en milieu benzénique :

Aminoamide 1 mol. gr.

Bromure d'éthylmagnésium 3 mol. gr.

Le bromure d'éthylmagnésium, préparé comme d'habitude, en milieu étheré, est additionné d'une quantité de benzène sec égale à celle d'éther anhydre utilisé, et on distille ce dernier solvant au bain-marie. L'aminoamide diluée dans le double de son poids de benzène est alors introduite peu à peu dans le dérivé organomagnésien et provoque un léger échauffement. Il n'y a pas de dégagement gazeux, non plus que pendant le chauffage qu'on prolonge 8 heures et la solution reste homogène. On effectue ensuite le traitement habituel. Après distillation du benzène, la solution benzénique ne laisse aucun

résidu. L'extrait chloroformique du résidu sec provenant de l'évaporation dans le vide de la solution chlorhydrique d'hydrolyse du magnésien, traité par la soude, fournit un liquide bouillant de 129° à 132° sous 24 mm. formé d'amide initiale inaltérée (60 % de la quantité mise en œuvre) mélangée d'environ 5 % de diamine. Un dosage d'azote sur le produit distillé permet de calculer le pourcentage de diamine contenue dans cette portion.

Dosage d'azote :

Dumas. $S = 0,1811$; $V = 23,1 \text{ cm}^3$ à 18° ; $P = 567,8$
($t = 19^{\circ}$).

Trouvé : $N = 14,77 \%$. Calculé pour $C^{10}H^{22}N^2O$:
 $N = 15,05 \%$. pour $(C^2H^5)^2NCH^2C$ $(C^2H^5)^2N$ $(C^2H^5)^2$:
 $N = 12,28 \%$.

On constate que la presque totalité de la diamine formée est restée à l'état de chlorhydrate dans le résidu sec provenant de l'évaporation de la solution chlorhydrique d'hydrolyse du magnésien. On traite ce résidu avec une solution de soude, on entraîne à la vapeur d'eau et on extrait le distillat à l'éther ; on sépare ainsi la diamine à peu près pure, bouillant de 134° à 139° sous 28 mm., le rendement calculé par rapport à l'aminoamide mise en jeu est d'environ 41 %. L'extraction par le chloroforme du résidu sec provenant de l'évaporation de la solution chlorhydrique d'hydrolyse, constitue donc une première séparation de l'aminoamide qui,

sous forme de son chlorhydrate, passe presque seule dans ce solvant.

Condensation en milieu toluénique :

Aminoamide 1 mol. gr.

Bromure d'éthylmagnésium 5 mol. gr.

Cette opération est effectuée comme la précédente, seulement la température de réaction au sein du toluène peut être portée aux environs de 100°. L'extrait chloroformique contient 30 % de l'amide initiale mise en jeu ; et du résidu sec provenant de l'évaporation des eaux chlorhydriques d'hydrolyse, par le traitement à la soude que nous avons décrit, on isole 40 % de bis (diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane.

Purification par la crésylite.

Le bis (diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane, régénéré de son chlorhydrate, n'est pas complètement pur. Pour achever de le purifier, on le transforme en crésylate, au sein de l'alcool. D'autre part, on traite également par la crésylite, en milieu alcoolique, le mélange d'aminamide et de diamine qui vient de l'extrait chloroformique. Le dicrésylate de la diamine, peu soluble dans l'alcool, se sépare aisément. Une nouvelle cristallisation dans ce même solvant permet d'obtenir le dicrésylate de diamine à l'état pur, fondant à 153°-154°.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1335$; $V = 18,8 \text{ cm}^3$ à 23° ; $P = 760,2$
($t = 21^\circ$).

Trouvé : $N = 15,75 \%$. Calculé pour $C^{28}H^{42}N^8O^{14}$:
 $N = 15,69 \%$.

Le crésylate de l'aminoamide, plus soluble dans l'alcool, a été décrit dans la première partie.

Bis (diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane.

Le mélange de crésylate et de soude caustique est soumis à un entraînement par la vapeur d'eau : le distillat, saturé avec le carbonate de potassium est extrait à l'éther, on sèche la solution étherée sur le carbonate de potassium et on distille. On obtient un liquide incolore, à odeur faiblement basique, insoluble dans l'eau, bouillant à 137° – 138° sous 24 mm. Le rendement en diamine est à peu près quantitatif.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1221$; $V = 13,4 \text{ cm}^3$ à 20° ; $P = 753,7$
($t = 21^\circ$).

Trouvé : $N = 12,34 \%$.

Combustion. $S = 0,1584$; $CO^2 = 0,4263$; $H^2O = 0,2028$.

Trouvé : $C = 73,40 \%$; $H = 14,22 \%$. Calculé pour
 $C^{14}H^{32}N^2$: $C = 73,57 \%$; $H = 14,04 \%$; $N = 12,28 \%$.

Poids moléculaire = 228.

Cette diamine renferme une fonction amine forte et une fonction amine faible. Elle se comporte comme monobasique quand le titrage acidimétrique

est effectué avec le tournesol comme indicateur, tandis qu'avec le méthylorange elle fonctionne comme sensiblement bibasique.

Titration I (au tournesol en solution alcoolique) :

$S = 0,1148$; $\text{ClH } n/10 = 5,2 \text{ cm}^3$, calculé (pour deux fonctions basiques), $10,05 \text{ cm}^3$.

Titration II (au méthylorange, virage non net) :

$S = 0,1957$; $\text{ClH } n/10 = 14,3 \text{ cm}^3$, calculé (pour deux fonctions basiques) $17,15 \text{ cm}^3$.

Le sel double obtenu avec le chlorure de platine employé en quantité correspondant au dichloroplatinate correspond à une seule fonction basique. Au contraire, dans tous ses autres dérivés solides, le bis (diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane se comporte comme bibasique.

Monochloroplatinate. — Il se dépose rapidement quand on ajoute 0 gr.5 de diamine (1 mol.) en solution chlorhydrique à 1 gr. de chlorure de platine (1 mol.) dissous lui-même dans l'eau chlorhydrique ; il se présente en jolis cristaux orangés ; il se décompose vers 190° .

Analyse :

$S = 0,3461$; $\text{Pt} = 0,0764$. Trouvé : $\text{Pt} = 22,08 \%$.

Calculé pour $\text{Cl}^6\text{Pt} (\text{C}^{14}\text{H}^{33}\text{N}^2)^2$: $\text{Pt} = 22,54 \%$.

Dibromhydrate. — Le mélange de 2 gr. de diamine et de 14 gr. d'acide bromhydrique à 48 % est évaporé à sec, au bain-marie, dans le vide. Le résidu blanc, après cristallisation dans l'alcool absolu, donne de beaux cristaux blancs fondant à 185° - 186° .

Analyse :

Volhard. $S = 0,3579$; $\text{NO}^3\text{Ag } n/10 = 20 \text{ cm}^3$;
 $\text{SCyK } n/10 = 1,8 \text{ cm}^3$.

Trouvé : $\text{Br} = 40,66 \%$. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{34}\text{N}^2\text{Br}^2$:
 $\text{Br} = 41,01 \%$.

Nous avons tenté de préparer le monobromhydrate de la diamine en ajoutant une seule molécule d'acide bromhydrique à la diamine dissoute dans l'alcool, en présence de tournesol. Après évaporation du solvant au bain-marie dans le vide, on obtient un résidu collant qui se solidifie lentement, ce corps est très hygroscopique, après recristallisation dans un mélange de chloroforme sec et d'éther absolu, le corps blanc non hygroscopique fondant à 185° - 186° qu'on isole est le dibromhydrate. Le monobromhydrate est donc très instable.

Analyse :

Volhard $S = 0,2169$; $\text{NO}^3\text{Ag } n/10 = 20 \text{ cm}^3$; $\text{SCyK } n/10 = 9 \text{ cm}^3$.

Trouvé : $\text{Br} = 40,55 \%$.

Dipicrate.— On ajoute la diamine dans une solution alcoolique contenant deux molécules d'acide picrique ; des cristaux jaunes se précipitent rapidement. Après recristallisation dans l'alcool, le dipicrate fond à 145° .

Analyse :

Dumas. $S = 0,1410$; $V = 20 \text{ cm}^3$ à 17° ; $P = 762,9$
($t = 13^\circ$).

Trouvé : $\text{N} = 16,41 \%$. Calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{38}\text{N}^8\text{O}^{14}$:
 $\text{N} = 16,33 \%$.

Dibromocadmiate. — 0 gr.8 de diamine, en solution bromhydrique, est ajouté à 1 gr. de bromure de cadmium dissous dans l'eau. Il se précipite des cristaux blancs fondant à 184°-186°. Après recristallisation dans l'eau chaude le dibromocadmiate fond à 179°-180°.

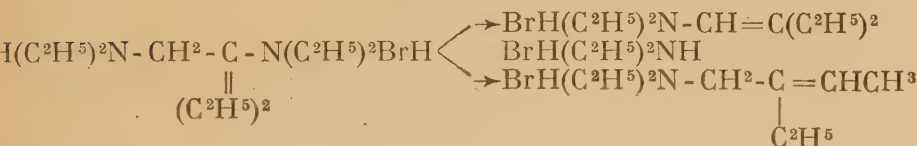
Analyse :

Volhard. S = 0,2580 ; NO³Ag n/10 = 20 cm³; SCy n/10 = 4,5 cm³.

Trouvé : Br = 48,07 %. Calculé pour Br⁴CdC¹⁴H³⁴N² :
Br = 48,31 %.

Décomposition sèche du dibromhydrate du bis(diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane.

La décomposition sèche du dibromhydrate de la diamine conduit à un résultat analogue à celui que donne la déshydratation du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2. Une molécule de bromhydrate de diéthylamine est éliminée et il se forme un mélange des deux bases éthyléniques isomères fournies par la déshydratation de l'aminoalcool.



Le dibromhydrate de la diamine, bien sec et cristallisé, est chauffé au bain métallique entre 210° et 215° pendant un quart d'heure, en atmosphère

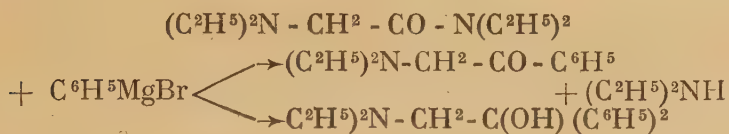
d'azote sec ; il ne passe rien à la distillation. Le résidu solide brun-noir resté dans le ballon est alors chauffé avec de l'eau. On isole par l'éther une très petite quantité de diéthylacétaldéhyde identifiée par sa semicarbazone et un peu de résine. La solution aqueuse traitée ensuite par la soude et extraite à l'éther fournit de la diéthylamine et du diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 identifiés par leurs dérivés solides que nous avons déjà décrits dans la deuxième partie.

Si on effectue la décomposition du dibromhydrate à la même température, mais dans l'air humide, la base éthylénique instable est hydrolysée dès qu'elle se forme ; le bromhydrate de diéthylamine qui en résulte reste dans le ballon avec le bromhydrate de la base éthylénique stable, et la diéthylacétaldéhyde passe à la distillation avec un rendement de 40 %. Le diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 et la diéthylamine s'obtiennent aussi avec un rendement de 40%.

CHAPITRE II

Action du bromure de phénylmagnésium sur la diéthylamide diéthylaminoacétique.

Le bromure de phénylmagnésium réagit sur la diéthylamide diéthylaminoacétique en milieu étheré en donnant 30 % de diéthylaminoacétophénone, 11,5 % de diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2. Il reste 25 % d'aminoamide initiale, non transformée.



Condensation en milieu étheré :

Aminoamide 1 mol. gr.

Bromure de phénylmagnésium 3,5 mol. gr.

L'aminoamide, diluée avec le double de son poids d'éther absolu, est ajoutée lentement, à la température ambiante, dans le bromure de phénylmagnésium préparé comme d'ordinaire. Chaque goutte d'aminoamide provoque un léger échauffement et un précipité blanc qui se dissout instantanément. La solution se sépare lentement en deux couches. Puis, après 5 heures de chauffage au bain-marie.

elle devient homogène et laisse déposer un peu de précipité blanc. On effectue alors le traitement habituel; l'éther décanté et distillé contient uniquement du bromobenzène et un peu de diphenyle.

L'extrait chloroformique est évaporé à sec, au bain-marie, dans le vide; on obtient un résidu collant, brun-rouge, incristallisable. Ce résidu est repris par l'eau et la potasse, et l'huile qui se sépare est extraite à l'éther. La solution étherée, desséchée sur le carbonate de potassium, est distillée; on isole une première fraction bouillant de 134° à 145°, sous 20 mm., formée de la diéthylaminoacétophénone et d'aminamide initiale, que la simple rectification ne permet pas de séparer, puis une fraction passant de 185° à 210° sous 20 mm. contenant le diéthylamino-1- diphenyl-2-2-éthanol-2, identifié par ses dérivés solides. Cet aminoalcool a été obtenu déjà dans la condensation du bromure de phénylmagnésium avec la N diéthylmonochloroacétamide, et nous l'avons longuement étudié.

Purification de la diéthylaminoacétophénone par la crésylite.

Nous avons espéré séparer l'aminocétone de l'aminamide par saponification acide de ce dernier corps; nous pensions que l'aminocétone resterait inaltérée par ce traitement; mais nous avons constaté que la diéthylamide diéthylaminoacétique n'est pas sensiblement hydrolysée par ébullition prolongée.

gée avec l'acide bromhydrique distillé ; d'autre part la diéthylaminoacétophénone est aisément résinifiée dans ces conditions. On est arrivé à séparer l'aminamide de l'aminocétone par l'intermédiaire de leurs crésylates. En milieu alcoolique, le crésylate de l'aminamide est beaucoup plus soluble que le crésylate de l'aminocétone. Les poids des deux crésylates ainsi séparés correspondent respectivement aux rendements de 25 et 30 % que nous avons indiqués pour l'aminamide récupérée et pour la diéthylaminocétophénone. Le crésylate de l'aminamide a été décrit dans la première partie.

Après cristallisation dans l'alcool, le crésylate de la diéthylaminoacétophénone fond à 123°.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1390$; $V = 15,6 \text{ cm}^3$ à 19° ; $P = 767,5$ ($t = 21^\circ$).

Trouvé : $N = 12,92 \%$. Calculé $C^{19}H^{22}N^4O^8$: $N = 12,90 \%$.

Diéthylaminoacétophénone.

Le crésylate est agité à froid avec de la soude à 50 % et on extrait à l'éther ; on régénère ainsi l'aminocétone mais avec un assez mauvais rendement. C'est un liquide jaune et visqueux bouillant à 150°-153° sous 24 mm., brunissant à l'air.

Analyse :

Dumas. $S = 0,1621$; $V = 11,2 \text{ cm}^3$ à 20° ; $P = 760,6$
($t = 22^\circ$).

Trouvé $N = 7,49 \%$.

Combustion. $S = 0,1449$; $H^2O = 0,1118$; $CO^2 = 0,4005$.

Trouvé : $C = 75,38 \%$; $H = 8,57 \%$. Calculé pour $C^{12}H^{17}NO$: $C = 75,40 \%$; $H = 8,90 \%$; $N = 7,33 \%$.

Ce corps a été déjà préparé par C. S. Marvel et V. du Vigneaud (1) en faisant réagir à température ordinaire l' ω -chloroacétophénone avec la diéthylamine en solution benzénique. Le point d'ébullition qu'ils indiquent 148° - 152° sous 30 mm. est assez voisin du nôtre, ils n'ont préparé aucun dérivé solide.

Picrate. — Il se précipite instantanément en milieu alcoolique. Après recristallisation dans le même solvant, il forme de beaux cristaux jaunes, fondant à 89° - 90° .

Analyse :

Dumas. $S = 0,1571$; $V = 17,3 \text{ cm}^3$ à $9^\circ 5$; $P = 763$
($t = 15^\circ$).

Trouvé : $N = 13,18 \%$. Calculé pour $C^{18}H^{20}N^4O^8$:
 $N = 13,31 \%$.

Chloroaurate. — On le prépare en solution aqueuse chlorhydrique, après purification par cristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré, il

se présente en bâtonnets jaunes d'or, fondant à 137°. 138°.

Analyse :

S = 0,3213 ; Au = 0,1199. Trouvé : Au = 37,31 %.

Calculé pour $\text{Cl}^4\text{AuC}^{12}\text{H}^{18}\text{NO}^2$: Au = 37,19 %.

Bromocadmiate. — Il se précipite instantanément en une masse collante qui cristallise par refroidissement dans la glace. Après cristallisation dans l'eau bromhydrique on obtient de beaux cristaux blancs fondant à 124°. 125°.

Analyse :

Volhard. S = 0,2524 ; NO^3Ag n/10 = 25 cm^3 ; SCyK n/10 = 12,6 cm^3 .

Trouvé : Br = 39,28 %. Calculé pour $\text{Br}^4\text{Cd}(\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{NO})^2$: Br = 39,29 %.

•
Semicarbazone. — On laisse en contact, pendant 15 jours, la diéthylaminoacétophénone avec une solution hydroalcoolique contenant une quantité équivalente de chlorhydrate de semicarbazide et de carbonate de potassium ; on laisse ensuite évaporer à l'air. La semicarbazone de la diéthylaminoacétophénone, qui se dépose en assez faible quantité, est purifiée par cristallisation dans l'alcool ; elle fond à 200°.

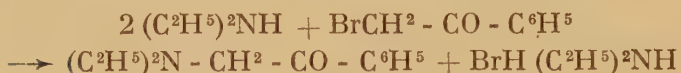
Analyse :

Dumas. S = 0,0605 ; V = 12 cm^3 à 23° ; P = 760,4 (t = 23°).

Trouvé : N = 22,17 %. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}$ N^4O : N = 22,58 %.

Synthèse de la diéthylaminoacétophénone.

Nous avons condensé la diéthylamine (2 mol. gr + 10 % d'excès) avec l' ω -bromoacétophénone (1 mol. gr.) en milieu benzénique



On ajoute peu à peu 17 gr. de diéthylamine dans une solution benzénique contenant 50 gr. de benzène sec et 20 gr. d' ω -bromoacétophénone préparée par le procédé de Mohlau modifié par Lazennec (1).

La réaction a lieu instantanément ; la solution s'échauffe et il se précipite du bromhydrate de diéthylamine. Pour modérer la réaction, on refroidit le ballon avec de l'eau froide. Quand la réaction est terminée, on essore le précipité, on chasse le benzène de la solution benzénique et on rectifie enfin le résidu obtenu. On trouve ainsi 16,6 gr. de diéthylaminoacétophénone bouillant à 150°-153° sous 24 mm. Le rendement est 87 % ; cette aminocétone donne des dérivés identiques à ceux que nous avons décrits ci-dessus.

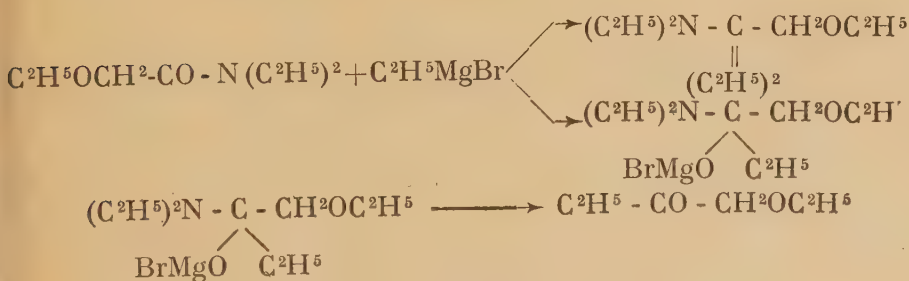
1. *Bul. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 5, p. 501.

QUATRIEME PARTIE

Action des dérivés organomagnésiens sur la N-diéthyléthoxyacétamide

Les dérivés organomagnésiens agissent sur la N diéthyléthoxyacétamide d'une façon sensiblement analogue à celle que nous avons observée avec la diéthylamide diéthylaminoacétique, mais en donnant une réaction complète, on ne retrouve pas de produit primitif.

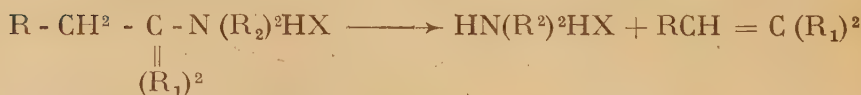
L'action du bromure d'éthylmagnésium sur la N diéthyléthoxyacétamide, en milieu étheré, donne naissance au produit cétonique normal : l'éthoxy-1-butanone-2 formée avec un rendement de 29 % et au produit basique normal : le diéthylamino-2-éthyl-2-éthoxy-1-butane qui s'obtient avec 44 % de rendement :



Le bromure de phénylmagnésium réagit avec la N diéthyléthoxyacétamide en fournissant principalement l' ω -éthoxyacétophénone, avec un rendement de 77 %, et 11 % de diphényl 1-1-éthoxy-2-éthanol-1 provenant de l'action de magnésien en excès sur l' ω -éthoxyacétophénone. Cette transformation d'une fonction amide en fonction alcool tertiaire, observée également par nous dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur la diéthylamide diéthylamino-acétique, n'avait jamais été observée jusqu'ici.

Le diéthylamino-2-éthyl-2 éthoxy-1-butane s'hydrolyse facilement, par ébullition avec l'acide bromhydrique à 48 %, en donnant quantitativement le bromhydrate du diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1.

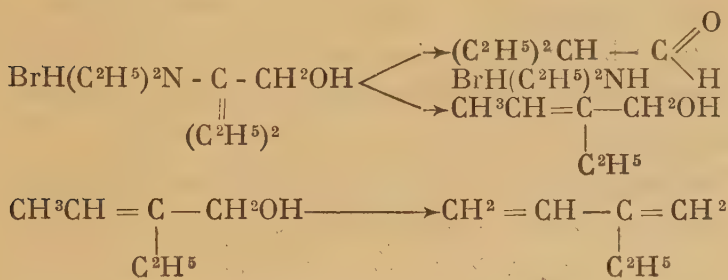
La constitution de cet aminoalcool est établie par la décomposition sèche de son bromhydrate suivant la méthode qui a été étudiée par Mlle Montagne (1) et appliquée à des bases tertiaires dont le groupement aminé est fixé sur un carbone tertiaire. Dans ce cas, on obtient un carbure éthylénique et un bromhydrate ou chlorhydrate d'amine secondaire :



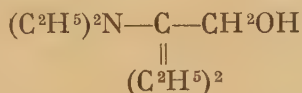
L'atome d'hydrogène peut être pris, soit à l'un des deux groupements R_1 , soit au CH^2 voisin du carbone tertiaire.

Le bromhydrate du diéthylamino-2-éthyl-2-buta-

nol-1, sous l'action de la chaleur, perd également une molécule de diéthylamine, sous forme de bromhydrate. Suivant que l'atome d'hydrogène est emprunté à CH^2OH ou à l'un des groupements éthyle, le reste de la molécule se transforme en diéthylacétaldéhyde ou en un alcool éthylénique qui se déshydrate lui-même en se transposant. On obtient finalement un mélange de diéthylacétaldéhyde et d'un carbure diéthylénique qui est vraisemblablement l' α éthyldivinyle :



Le diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1



aminoalcool β à fonction alcool primaire, possédant en α une chaîne ramifiée, est le premier de ce type qui ait été préparé jusqu'ici.

En effet, d'après les travaux de Krassousky et de MM. Tiffeneau et Fourneau (1), on sait que l'action des bases sur les chlorhydrines dissymétriques se

1. Voir la constitution du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2, 2^e partie, chapitre I.

fait par l'intermédiaire de l'oxyde d'éthylène correspondant et que la fonction amine se fixe toujours sur le carbone le moins chargé de cet oxyde d'éthylène. M. Fourneau et Mme Ramart-Lucas (1) avaient bien essayé de préparer des aminoalcools à fonction alcoolique primaire, ils pensaient empêcher la formation d'oxyde d'éthylène intermédiaire en utilisant une chlorhydrine dont on avait préalablement éthérifié la fonction alcool primaire, mais ils n'y ont réussi que dans un seul cas, celui du phényl-1-chloro-3-propanol-1, possédant ses fonctions alcoolique et halogénée en position γ . Une autre chlorhydrine γ , entièrement aliphatique, ne leur a pas donné les résultats attendus. Ils n'ont du reste pas isolé l'aminoalcool lui-même mais, faute de matière première, seulement son dérivé benzoylé.

Leur méthode est la suivante : une chlorhydrine possédant l'halogène au bout de sa chaîne est traitée par un sel alcalin d'acide organique : acétate, benzoate, etc... On obtient un éther benzoïque ou acétique d'un glycol :



A l'aide du chlorure de thionyle (méthode de Darzens), on remplace OH par Cl. On substitue ensuite un reste aminé à Cl et on saponifie la fonction éther.

Comme M.M. Fourneau et Tiffeneau ont signalé (2)

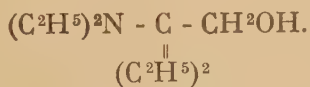
1. *Bul. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 27, 1920, p. 250.

2. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 15, 1914, p. 16.

par ailleurs que l'halogène des α chlorhydrines à fonction alcool tertiaire possède une stabilité remarquable vis-à-vis des sels alcalins des acides organiques, de telle sorte que $\text{ClCH}^2\text{—C(OH)(CH}^3\text{)}^2$ ne donne pas de dérivé acétylé quand on le traite par l'acétate de potassium ; on ne peut songer à préparer notre aminoalcool par cette méthode.

Récemment, MM. Fourneau et Ribas (1) ont essayé, dans l'éther chloré ($\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}^2\text{Cl—CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$), de remplacer l'halogène par NHCH^3 ; en saponifiant ensuite cet éther-oxyde, on aurait obtenu l'aminoolcool correspondant. Malheureusement l'amine enlève purement et simplement de l'acide chlorhydrique et on obtient l'éther-oxyde éthylénique. Enfin, nous avons nous-même essayé d'obtenir le diéthylamino-2-éthyl 2-butanol-1 par la méthode de M. Gault, qui consiste à réduire les éthers d'aminos-acides, mais nous avons échoué dans la préparation de l' α -diéthylamino-diéthylacétate d'éthyle. En faisant agir la diéthylamine sur l' α -bromodiéthylacétate d'éthyle, il se forme uniquement une petite quantité d' α -éthylcrotonate d'éthyle : l'amine enlève tout simplement une molécule d'acide bromhydrique à l'éther bromé.

D'après les faits exposés ci-dessus, on voit qu'on ne possédait jusqu'à présent aucune méthode pour préparer des aminoalcools de type

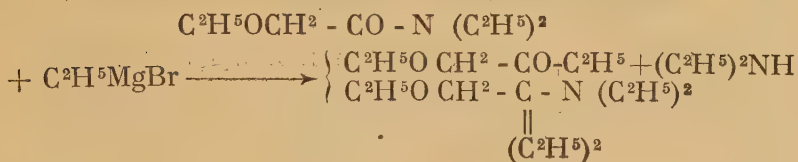


1. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 48, 1930, p. 857.

La condensation de N diéthyléthoxyacétamide avec le bromure d'éthylmagnésium donne un rendement intéressant en éthoxyamine; ce corps étant aisément hydrolysé en aminoalcool correspondant, la généralisation de cette réaction constituerait une méthode simple pour préparer les aminoalcools du type indiqué ci-dessus.

CHAPITRE PREMIER

Action du bromure d'éthylmagnésium sur la N diéthyléthoxyacétamide.



Condensation en milieu éthéré :

Amide, 1 mol. gr.

Bromure d'éthyl-magnésium, 4 mol. gr.

Dans le bromure d'éthylmagnésium, on ajoute lentement la N diéthyléthoxyacétamide dissoute dans le double de son poids d'éther anhydre. Chaque goutte d'amide provoque un précipité blanc qui se dissout aussitôt et en même temps un léger échauffement. A la fin de l'addition, on complète la réaction en chauffant la solution au bain-marie pendant 5 heures ; il se dépose alors un précipité blanc cristallin. On effectue l'hydrolyse et le traitement habituel.

Dans l'éther décanté, on trouve l' α -éthoxybutanone avec un rendement de 30 %.

L'extrait chloroformique est évaporé à sec au

bain-marie dans le vide; on obtient un résidu collant constitué par un mélange de chlorhydrates de diéthylamine et de diéthylamino-2-éthyl-2-éthoxy-1-butane d'où on régénère les bases par la soude. La diéthylamine formée correspond à l' α -éthoxybutanone et on trouve que le rendement en diéthylamino-2-éthyl-2-éthoxy-1-butane est 44 %.

α -éthoxybutanone $C^2H^5OCH^2-CO-C^2H^5$.

Elle a été préparée par MM. Béhal et Sommelet (1) en condensant le bromure d'éthylmagnésium avec l'éthoxyacétonitrile, puis par MM. Blaise et Picard (2), par l'action de l'iodure de zinc-éthyle sur le chlorure d'éthoxyacétyle. Elle bout à 145°-147° sous 760 mm.

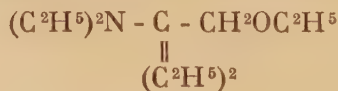
Analyse :

Combustion. $S = 0,1690$; $CO^2 = 0,3854$; $H^2O = 0,1674$.

Trouvé : $C = 62,07 \%$; $H = 11,01 \%$. Calculé pour $C^6H^{12}O^2$: $C = 62,07 \%$; $H = 10,35 \%$.

Nous en avons préparé la semicarbazone fondant à 87° comme l'ont indiqué MM. Béhal et Sommelet.

Diéthylamino-2-éthyl-2-éthoxy-1-butane.



1. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 1, p. 387.

2. *Annales de Chimie*. 8^e série, t. 25, p. 256.

C'est un liquide mobile, incolore, à odeur basique, bouillant à 213°-215° sous la pression ordinaire ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques.

Analyse :

Titrage (au tournesol, en solution alcoolique) :

S = 0,1643. ClH n/10 = 8 cm³. Trouvé : Poids moléculaire = 205.

Dumas. S = 0,1585 ; V = 9,5 cm³ à 16° ; P = 772,8 (t = 15°).

Trouvé : N = 7,06 %.

Combustion. S = 0,1634 ; CO² = 0,4268 ; H²O = 0,2011.

Trouvé : C = 71,24 % ; H = 13,67 %.

Calculé pour C¹²H²⁷NO : Poids moléculaire = 201.

C = 71,64 % ; H = 13,43 % ; N = 6,97 %.

Picrate. — Il se précipite en une masse collante après évaporation de la solution alcoolique ; on arrive à le faire recristalliser en refroidissant dans la glace sa solution éthérée, il est soluble dans le benzène, le toluène, l'acétone et l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. Après une nouvelle cristallisation dans l'éther il fond à 82°.

Analyse :

Dumas. S = 0,1755 ; V = 20 cm³ à 19°5 ; P = 762,1 (t = 21°).

Trouvé : N = 13,00 %. Calculé pour C¹⁸H³⁰N⁴O⁸ : N = 13,01 %.

Crésylate. — Il cristallise lentement quand on le prépare en milieu alcoolique, il est soluble à froid

dans le benzène, le toluène et l'acétone, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans la ligroïne. Après cristallisation dans l'alcool il fond à 80°-81°.

Analyse :

Dumas. S = 0,1089 ; V = 12,2 cm³ à 22° ; P = 759 (t = 23°).

Trouvé : N = 12,57 %. Calculé pour C¹⁹H³²N⁴O⁸ :
N = 12,61 %.

Chlororaurate. — Il se précipite immédiatement en solution chlorhydrique ; il est insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique, assez soluble dans l'alcool ; on le fait recristalliser dans l'alcool chlorhydrique. Il se présente en feuillets jaunes d'or, fondant à 98°-100°.

Analyse :

S = 0,4152 ; Au = 0,1505. Trouvé : Au = 36,25 %.
Calculé pour Cl⁴Au C¹²H²⁸NO ; Au = 36,44 %.

Chloroplatinate. — Il se précipite rapidement en solution chlorhydrique. Après cristallisation dans l'eau chlorhydrique, il fond à 149°-150°.

Analyse :

S = 0,3119 ; Pt = 0,0749. Trouvé : Pt = 24,01 %.
Calculé pour Cl⁶Pt (C¹²H²⁸NO)² : Pt = 24,00 %.

Hydrolyse
du diéthylamino-2-éthyl-2-éthoxy-1-butane
par l'acide bromhydrique à 48 %.

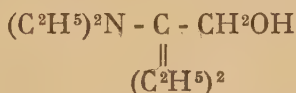
Un mélange de 10 gr. d'éthoxyamine et de 48 gr. d'acide bromhydrique à 48 % est chauffé à reflux pendant 2 h. 1/2 dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, assez court pour que le bromure d'éthyle formé ne soit pas condensé, et relié à un tube recourbé dont l'extrémité plonge dans un tube refroidi par de la glace. Dans ce tube on recueille 5,5 gr. de bromure d'éthyle bouillant à 38°. La solution bromhydrique, évaporée à sec, au bain-marie, dans le vide, laisse un résidu solide très hygroscopique, incristallisable. Le dosage de brome effectué sur ce résidu brut montre qu'il correspond au diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1 :

Analyse :

Volhard. $S = 0,2178$; $\text{NO}^3\text{Ag } n/10 = 20 \text{ cm}^3$; $\text{SCyK } n/10 = 11,1 \text{ cm}^3$.

Trouvé : $\text{Br} = 32,67 \%$. Calculé pour $\text{BrH C}^{10}\text{H}^{23}\text{NO}$:
 $\text{Br} = 31,50 \%$.

Diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1.



L'aminoalcool s'obtient quantitativement quand on traite son sel bromhydrique par une solution de

soude. C'est une huile incolore, bouillant à 114°-115°, sous 21 mm. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques.

Analyse :

Titrage (au tournesol en solution alcoolique) :

S = 0,1396 ; ClH n/10 = 7,7 cm³. Trouvé : Poids moléculaire = 181.

Dumas. S = 0,2281 ; V = 16,7 cm³ à 22° ; P = 748,4 (t = 19°).

Trouvé : N = 8,10 %.

Combustion. S = 0,1491 ; CO² = 0,3798 ; H²O = 0,1790.

Trouvé : C = 69,47 % ; H = 13,34 %.

Calculé pour C¹⁰H²³NO : poids moléculaire = 173.

C = 69,36 % ; H = 13,29 % ; N = 8,08 %.

Crésylate. — On l'a préparé en milieu alcoolique ; il est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans le benzène, plus soluble dans l'alcool. Après cristallisation dans le benzène, il fond à 112°.

Analyse :

Dumas. S = 0,1542 ; V = 18 cm³ à 17°5 ; P = 762,1 (t = 20°).

Trouvé : N = 13,45 %. Calculé pour C¹⁷H²⁸N⁴O⁸ : N = 13,46 %.

Chloroaurate. — Il se précipite instantanément, en solution aqueuse chlorhydrique, il est insoluble dans l'eau, assez soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré. Après cristallisation dans ce dernier solvant, il se présente en beaux cristaux jaunes, fondant à 94°-96°.

Analyse :

S = 0,2651 ; Au = 0,1017. Trouvé : Au = 38,36 %, Calculé pour $\text{Cl}^4\text{AuC}^{10}\text{H}^{24}\text{NO}$: Au = 38,50 %.

Phényluréthane. — On laisse en contact, pendant deux jours, l'isocyanate de phényle avec l'aminoolcool, en solution étherée anhydre. Après avoir effectué le traitement déjà décrit, on obtient un résidu blanc qu'on fait cristalliser dans l'alcool étendu ; la phényluréthane se présente alors en aiguilles blanches fondant à 53°.

Analyse :

Dumas. S = 0, 1560 ; V = 13,50 cm³ à 13° ; P = 752,5 (t = 19°).

Trouvé : N = 10,07 %. Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{28}\text{N}^2\text{O}^2$: N = 9,76 %.

Ethérification

du diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1.

On chauffe au bain-marie, pendant 2 heures 4 gr. d'aminoolcool avec 4 gr. d'anhydride acétique. On soumet ensuite le produit de réaction à la distillation sous pression réduite ; on obtient 4 gr. d'un liquide bouillant à 126°-128° sous 24 mm. C'est l'éther acétique du diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1.

Analyse :

Dumas. S = 0,1715 ; V = 99 cm³ à 19° ; P = 761,2 (t = 17°).

Trouvé : N = 6,59 %.

Combustion. $S = 0,1219$; $CO^2 = 0,2990$; $H^2O = 0,1305$.

Trouvé : $C = 66,90 \%$; $H = 11,90 \%$.

Calculé pour $C^{12}H^{25}NO^2$: $C = 66,98 \%$; $H = 11,63 \%$;

$N = 6,51 \%$.

Picrate. — Il se précipite rapidement en milieu alcoolique ; après cristallisation dans l'alcool ; il fond à 105° .

Analyse :

Dumas. $S = 0,1296$; $V = 14,3 \text{ cm}^3$ à 11° ; $P = 763,8$ ($t = 12^\circ$).

Trouvé : $N = 12,96 \%$. Calculé pour $C^{18}H^{28}N^4O^9$:

$N = 12,61 \%$.

Décomposition sèche du bromhydrate du diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1.

Le bromhydrate brut du diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1, préparé à partir de l'éthoxyamine correspondante et de l'acide bromhydrique à 48% , chauffé au bain métallique, commence à se décomposer vers 220° , on maintient la température entre 225° et 230° . On recueille un mélange de diéthylacétaldéhyde et de carbure diéthylénique. Le résidu resté dans le ballon est constitué uniquement par le bromhydrate de diéthylamine. En effet, repris par l'eau et traité par la soude, ce résidu fournit uniquement de la diéthylamine (identifiée par son picrate). Par rectification des produits neutres, on sépare 40% de diéthylacétaldéhyde (identifiée par sa semicarbazone) et une portion de tête contenant

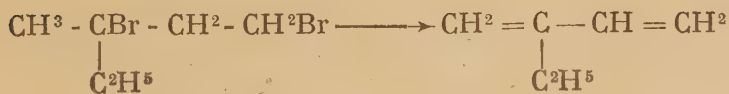
le carbure. Cette première portion est séchée sur le chlorure de calcium ; on distille et on obtient, avec un rendement de 20 %, un liquide d'odeur caractéristique, bouillant de 68° à 74°. Ce carbure réduit instantanément le permanganate de potassium en solution sulfurique, il fixe une seule molécule de brome en solution chloroformique à 0°, en donnant un liquide mobile, lacrymogène, bouillant de 100° à 106° (surtout à 105°) sous 13 mm. et réduisant instantanément le permanganate de potassium en solution sulfurique.

Analyse :

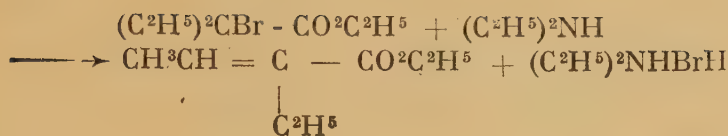
Volhard. S = 0,1648 ; NO^3Ag $n/10 = 20 \text{ cm}^3$; SCyK $n/10 = 7 \text{ cm}^3$.

Trouvé : Br = 63,10 %. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Br}^2$: Br = 66,10 %.

D'après l'analyse il semble bien qu'on ait affaire au dibromure d' α -éthyldivinyle obtenu en trop faible quantité pour qu'il soit possible de le purifier par une nouvelle distillation. Le carbure diéthylnique formé dans la décomposition du bromhydrate de l'aminoalcool serait alors l' α -éthyldivinyle. Ce carbure a été déjà préparé par Ipatief et Widorf (1) par l'action de la potasse sur le méthyl-1-éthyl-1-dibromo-1-3-propane :



1. *Journal für praktische chemie*, 2^e série, t. 57, p. 1-4.



L' α -bromodiéthylacétate d'éthyle est préparé en faisant réagir l'alcool sur le chlorure d' α -bromodiéthylacétyle.

La diéthylamine ne réagit pas sur l' α -bromodiéthylacétate d'éthyle à la température ordinaire, mais si on chauffe en tube scellé à 100° pendant 24 heures le mélange de 20 gr. d'éther bromé et de 16 gr. d'amine, il apparaît une petite quantité d'un précipité blanc de chlorhydrate de diéthylamine. La base, mise en liberté, est identifiée par son picrate.

Le liquide essoré, soumis à la distillation, fournit d'abord de la diéthylamine, bouillant de 55° à 60°, puis on recueille 2 gr. d'un liquide bouillant à 64°-66° sous 23 mm. et enfin, de 88° à 90° sous 17 mm., la presque totalité de l' α -bromodiéthylacétate d'éthyle non transformé.

Le liquide bouillant à 64°-66° sous 23 mm. est un produit neutre, décolorant instantanément le brome en solution chloroformique; c'est l' α -éthylcrotonate d'éthyle. Saponifié au moyen d'une solution hydroalcoolique de potasse, pendant 5 heures au bain-marie, il fournit, après le traitement habituel, 1 gr. d'acide α -éthylcrotonique, liquide bouillant à 195°-200° sous la pression ordinaire, décolorant le brome en solution chloroformique; ce point

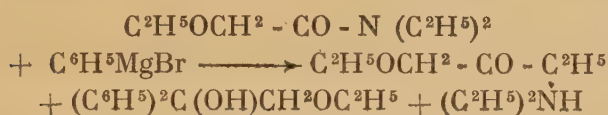
d'ébullition correspond à celui qui a été indiqué par MM. Blaise et Bagard (1) qui ont préparé l'acide α -éthylcrotonique liquide par l'action de la chaleur sur l'acide α -oxy- α -éthyl-butyrique. L'acide α -éthylcrotonique solide (2) fond à 45° et bout à 109° sous 13 mm.

1-2. *Annales de Chimie*, 8^e série, t. II, p. 120.

CHAPITRE II

Action du bromure de phénylmagnésium sur la N diéthyléthoxyacétamide.

Le bromure de phénylmagnésium réagit sur la N diéthyléthoxyacétamide de la même façon que sur la diéthylamide diéthylaminoacétique, on obtient 77 % d' ω -éthoxyacétophénone et 11 % de diphenyl-1-1-éthoxy-2-éthanol-1.



Condensation en milieu éthéré :

Amide, 1 mol. gr.

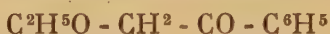
Bromure de phénylmagnésium, 4 mol. gr.

Dans le bromure de phénylmagnésium, on ajoute, par petites portions, la N diéthyléthoxyacétamide dilué avec le double de son poids d'éther anhydre. La solution s'échauffe légèrement et il apparaît un précipité blanc. A la fin de l'addition, un gros précipité s'est déposé au fond du ballon, il ne disparaît pas après un chauffage de 5 heures à reflux et un contact d'une nuit à température ambiante.

Après l'hydrolyse, on trouve, en rectifiant la solu-

tion éthérée, d'abord une portion de tête contenant le bromobenzène puis l' ω éthoxyacétophénone bouillant de 138° à 140° sous 24 mm., contenant un peu de diphenyle et, enfin, de 192° à 195° sous 20 mm., le diphenyl-1-1-éthoxy-2-éthanol-1. Le seul produit basique obtenu est la diéthylamine qui est à l'état de chlorhydrate dans l'extrait chloroformique.

ω -éthoxyacétophénone.



L' ω -éthoxyacétophénone venant de la condensation contient une petite quantité de diphenyle qu'il n'est pas possible d'éliminer par des rectifications répétées. Pour purifier l' ω -éthoxyacétophénone on traite le mélange par le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium. La semicarbazone, après cristallisation dans le benzène, fond à 128° comme l'ont indiqué antérieurement MM. Béhal et Sommelet (1).

Analyse :

Dumas. $S = 0,1013$; $V = 17,6 \text{ cm}^3$ à 22° ; $P = 741,1$ (t = 21°).

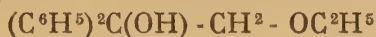
Trouvé : $N = 19,28 \%$. Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{15}\text{N}^3\text{O}^2$:
 $N = 19,01 \%$.

HYDROLYSE DE LA SEMICARBAZONE. — Ces deux auteurs ont essayé vainement d'hydrolyser la semicarbazone qu'ils ont préparée. Nous y sommes arrivés

1. *Annales de Chimie*, 8^e série, t. 6, p. 521.

aisément de la façon suivante : nous l'avons traitée par environ 10 fois son poids d'acide chlorhydrique à 50 % ; on chauffe légèrement, au bain-marie ; la semicarbazone se dissout, et il apparaît une couche d'huile qu'on extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur le sulfate de sodium et on distille. L' ω -éthoxyacétophénone, très pure, bout à 135°-136° sous 20 mm., la solution chlorhydrique laisse déposer lentement le chlorhydrate de semicarbazide.

Diphényl-1-1-éthoxy-2-éthanol-1.



Ce corps est purifié par des rectifications répétées ; il constitue un liquide jaunâtre et visqueux, bouillant à 194°-196° sous 20 mm.

Analyse :

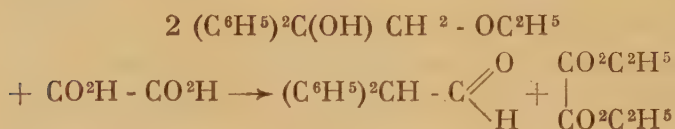
Combustion. $\text{S} = 0,1520$; $\text{CO}^2 = 0,4448$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1034$.
Trouvé : $\text{C} = 79,81 \%$; $\text{H} = 7,55 \%$. Calculé pour
 $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^2$: $\text{C} = 79,34 \%$; $\text{H} = 7,44 \%$.

Il a déjà été obtenu par MM. Béhal et Sommelet (1) en condensant le bromure de phénylmagnésium avec l'éthoxyacétate d'éthyle, puis par Stoermer (2). MM. Béhal et Sommelet ont montré que l'acide oxalique desséché enlève facilement une molécule d'alcool du diphényl-1-éthoxy-2-éthanol-1

1. *Annales de Chimie*, 8^e série, t. 9, p. 527.

2. *Ber. d. deut. Chem. Ges.*, t. 39, p. 2292.

en donnant la diphenylacétaldéhyde et l'oxalate d'éthyle :



Cette réaction nous a permis d'identifier notre produit, nous l'avons chauffé à 110°-115°, pendant une heure, avec son poids d'acide oxalique desséché ; la masse brune qui se forme est reprise par la soude et extraite ensuite à l'éther. La solution étherée, desséchée sur le sulfate de sodium et rectifiée, fournit 50 % de diphenylacétaldéhyde, identifiée par sa semicarbazone F.160°.

CONCLUSIONS

Nous pouvons résumer ainsi les résultats de nos recherches.

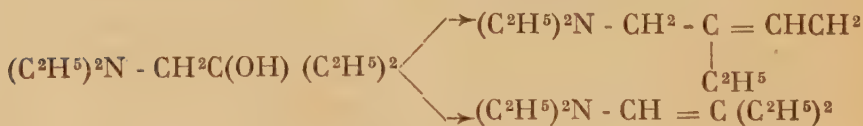
Nous avons montré d'une part que l'introduction d'un groupement électronégatif ou électropositif en position α dans la molécule de la N diéthylacétamide a pour effet de modifier l'activité réactionnelle de la fonction amide vis-à-vis des dérivés organomagnésiens et, d'autre part, que le processus de la réaction est différent, suivant le groupement introduit dans la molécule de l'amide.

Les dérivés organomagnésiens réagissent avec la N diéthylmonochloroacétamide d'une manière tout à fait différente de ce qui se passe pour les N dialcoylamides grasses, dont la fonction amide, d'après les travaux de Bouveault et de Mlle Montagne, est transformée en fonction cétone ou en fonction amine tertiaire. Ici, nous n'avons trouvé ni amine chlorée, ni cétone chlorée, mais un aminoalcool. La fonction amide de la N diéthylmonochloroacétamide est transformée en fonction alcool tertiaire, tandis que le reste diéthylamino remplace l'halogène de l'amide primitive. Le rendement en diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2, obtenu avec le bromure d'éthyl-

magnésium ne dépasse pas 20% à cause de la formation de produits secondaires provenant, soit de la condensation des corps formés au cours de la réaction avec l'amide initiale, soit de la déshydratation de l'aminoalcool. Avec le bromure de phénylmagnésium, le diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 s'obtient, au contraire, avec un rendement de 70% parce qu'il ne produit pas de produit secondaire.

Ces aminoalcools avaient déjà été signalés dans la littérature chimique, mais on leur attribuait des propriétés sensiblement différentes de celles que nous avons trouvées ; en outre ils avaient été peu étudiés. Ils ne sont pas susceptibles d'être transformés en amines halogénées, mais leurs produits de déshydratation sont doués de propriétés intéressantes.

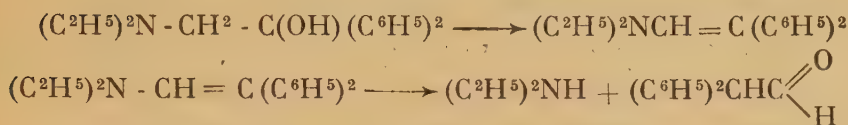
Avec le diéthylamino-1-éthyl 2-butanol-2, la déshydratation s'effectue de deux façons et conduit au diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2, et au diéthylamino-1-éthyl-2-butène-1, en proportions sensiblement équivalentes :



La première de ces bases est seule stable, l'autre est hydrolysée de suite en solution acide et se dédouble en diéthylamine et diéthylacétaldéhyde.

La déshydratation du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 ne peut fournir qu'une seule base

éthylénique, celle qui correspond à la base diéthyl-
lée instable. Il est possible d'isoler le diéthylamino-
1-diphényl-2-2-éthène-1 quand on effectue la déshy-
dratation dans des conditions convenables, mais
cette amine éthylénique subit aisément le dédou-
blement en diéthylamine et diphénylacétaldéhyde,
analogue à celui de son homologue aliphatique :



Le rendement en diphénylacétaldéhyde s'élève à
70 % quand on déshydrate le diéthylamino-1-diphé-
nyl-2-2-éthanol-2 par l'acide bromhydrique distillé.
Comme l'aminoalcool s'obtient lui-même avec un
rendement de 70 %, l'ensemble de ces réactions
constitue une méthode avantageuse pour préparer
l'aldéhyde diphénylacétique et vraisemblablement
ses homologues diarylés.

Nous avons essayé d'hydrogéner catalytiquement
la double liaison du diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2,
base éthylénique stable provenant de la déshy-
dratation du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2. Nous
avons observé que l'hydrogène provoque d'abord
une coupure de la base en diéthylamine et carbure
éthylénique, ce dernier corps étant réduit ensuite en
carbure saturé. La diéthylallylamine, qui est aussi
une amine β éthylénique, se conduit de même
façon. Willstaetter avait pu, cependant, hydrogéner
catalytiquement le diéthylamino-5-pentène-1 en

diéthylaminopentane. On voit que la présence d'une double liaison en β diminue la solidité d'attache entre l'azote et le carbone d'une amine ; la stabilité augmente à mesure que la double liaison s'éloigne de l'atome d'azote.

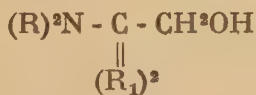
L'introduction dans la N diéthylacétamide d'un radical diéthylamino ou éthoxy confère à cette amide des propriétés analogues à celles des amides grasses supérieures à fonction simple. Avec les dérivés organomagnésiens que nous avons utilisés, ces deux amides donnent des cétones et des amines tertiaires.

Cependant, il faut remarquer l'inertie toute particulière provoquée par le radical diéthylamino. La diéthylamide diéthylaminoacétique reste inaltérée par le bromure d'éthylmagnésium, en solution étherée ; elle ne réagit que très faiblement en milieu benzénique ; en milieu toluénique elle fournit 40 % du produit aminé normal : le bis(diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane ; il est curieux de constater qu'elle ne donne pas de produit cétonique. Le bromure de phénylmagnésium, plus actif, réagit en milieu étheré, mais il ne fournit pas de base tertiaire, et donne naissance à 30 % de diéthylaminoacétophénone, partiellement transformée elle-même par l'excès de réactif magnésien, en diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2.

L'activité réactionnelle de la diéthylamide éthoxyacétique est beaucoup plus grande ; en milieu étheré, cette amide fournit l' α éthoxybutanone avec un

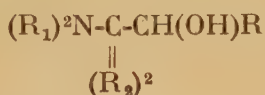
rendement de 30 % et le diéthylamino-2-éthyl-2-éthoxy-1-butane, avec un rendement de 44 %. Avec le bromure de phénylmagnésium, le rendement est encore accru, mais ici comme avec l'aminoamide, la seule réaction observée est la production de cétone : l' ω -éthoxyacétophénone, obtenue avec un rendement de 77 %, transformée partiellement en diphenyl-1-1-éthoxy-2-éthanol-1.

La formation de diéthylamino-2-éthyl-2-éthoxy-1-butane dans la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec la diéthylamide étoxyacétique est très intéressante. En effet, cette éthoxyamine est hydrolysée quantitativement, par l'acide bromhydrique à 48 % en diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1, possédant une fonction alcool primaire en position β par rapport à la fonction amine tertiaire. On sait, par les travaux de M. Fourneau avec divers collaborateurs, combien il est difficile de préparer les amino alcool β à fonction alcool primaire; or, la condensation de la diéthylamide éthoxyacétique avec les dérivés organomagnésiens aliphatiques constitue une méthode simple permettant d'obtenir les amino alcools du type



Si la réaction était généralisable à des amides éthoxylées supérieures, elle permettrait d'arriver

aux amino alcools à fonction alcool secondaire du type



Les condensations du bromure de phénylmagnésium avec les diéthylamides éthoxy et diéthylaminoacétique nous ont fourni l'occasion d'observer, pour la première fois, la transformation d'une fonction amide N disubstituée en fonction alcool tertiaire. Il faut attribuer ce fait, vraisemblablement, au caractère particulier conféré à la fonction amide par le radical qui est dans le voisinage, mais aussi à l'activité très accrue du bromure de phénylmagnésium par rapport à celle des dérivés halogénomagnésiens aliphatiques, activité qu'on retrouve avec les trois amides que nous avons étudiées, et qui a été signalée bien souvent déjà.

Au cours de nos recherches, nous avons préparé les corps suivants, qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été signalés :

- (1) N diéthyléthoxyacétamide .
- (2) Chloroplatinate et crésylate de la diéthylamide diéthylaminoacétique.
- (3) Chloroaurate, picrate, crésylate, chlorhydrate et phényluréthane du diéthylamino-1-éthyl-2-butanol-2.
- (4) Ether acétique du diéthylamino-1 éthyl-2-buta-

nol-2 et dérivés : Chloroplatinate, picrate, chlorhydrate.

(5) Diéthylamino-1-éthyl-2-butène-2 et dérivés.

Chloroplatinate, chloroaurate, picrate chlorhydrate, bromhydrate.

(6) Chlorhydrate du diéthylamino-1-éthyl-2-butène-1.

(7) Picrate, benzoate et phényluréthane du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2.

(8) Ether acétique du diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthanol-2 et dérivés : Picrate, chlorhydrate.

(9) Diéthylamino-1-diphényl-2-2-éthène-1.

(10) Bromhydrate du diéthylamino-1-éthyl-2-dibromo-2-3-butane.

(11) Bis (diéthylamino)-1-2-éthyl-2-butane et dérivés : Monochloroplatinate, dibromocadmate, dibromhydrate, dipicrate, dicrésylate.

(12) Semicarbazone, chloroaurate, bromocadmate, picrate et crésylate de la diéthylaminoacétophénone.

(13) Diéthylamino-2-éthyl-2-éthoxy-1-butane et dérivés : Chloroplatinate, chloroaurate, picrate, crésylate.

(14) Diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1 et dérivés : Chloroaurate, crésylate, phényluréthane.

(15) Ether acétique du diéthylamino-2-éthyl-2-butanol-1 et dérivé : Picrate.

(16) Dibromure d' α éthyldivinyle.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Les potentiels d'oxydo-réduction
en chimie organique.**

Vu et approuvé :

Paris, le 12 avril 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

